Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

184. BAND, 2. HEFT

MIT 20 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 20. OKTOBER 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München. J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg 1, Postfach 3027
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 184 **Inhaltsverzeichnis** Heft 2

Originalabhandlungen

Seite

Doerffel, K., Fehlerrechnung und Statistik in der Analytischen Chemie. III. Auswertung und Anlage von Gemeinschaftsversuchen. Mit 8 Textabbildungen 81

Khalifa, H., and M. M. Khater, Back Titration with Mercuric Nitrate in Alkaline Medium. Micro-Estimation of Gallium and Indium and Analysis of their Mixtures with some other Metals. With 1 Figure in the Text 92

Hartkamp, H., Photometrische Silberbestimmung. Mit 7 Textabbildungen 98

Lenk, H. P., Ein Diagramm zur Ermittlung von R_f-Werten bei Mehrfach-Papierchromatographie. Mit 2 Textabbildungen 107

Das, J., and S. Banerjee, Gravimetric Determination of Beryllium with Acetoacetanilide 110

Majumdar, A. K., and B. K. Pal, Determination of Niobium and Tantalum with Quinaldinohydroxamic Acid 115

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für Analytische Chemie an der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg (z. Zt. Halle/Saale, Neuwerk 7), Institutsdirektor Prof. Dr. R. Geyer

Fehlerrechnung und Statistik in der Analytischen Chemie

III. Auswertung und Anlage von Gemeinschaftsversuchen*

Von

Klaus Doerffel

Mit 8 Textabbildungen

(Eingegangen am 5. Juni 1961)

Wenn man die Zusammensetzung eines Stoffes besonders exakt festlegen will, läßt man ihn durch mehrere voneinander unabhängige Laboratorien in Form eines Gemeinschaftsversuches analysieren. Zur objektiven Auswertung des gewonnenen Zahlenmaterials bedient man sich zweckmäßig der mathematischen Statistik. Diese statistische Auswertung muß man bereits bei der Anlage des Experimentes berücksichtigen, wenn man aus den Ergebnissen ein Maximum an Aussage erhalten will. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einige für Auswerten und Planen derartiger Gemeinschaftsversuche wichtige Gesichtspunkte zu diskutieren.

1. Allgemeine Bewertung der Resultate

Eine erste Beurteilung des Zahlenmaterials ist aus der Häufigkeitsverteilung der Meßwerte ableitbar. Im Idealfall folgen die Resultate einer Gaußverteilung unabhängig von ihrer Herkunft. Diesen Idealfall findet man jedoch nur, wenn genügend viele (> 30) Daten einer „eingefahrenen" Analysenmethode vorliegen.

[1] Als Beispiel hierfür zeigt Abb. 1 die Häufigkeitsverteilung einer gemeinschaftlichen Manganbestimmung nach Procter-Smith. An diesem Versuch waren 7 Laboratorien mit 36 Meßwerten beteiligt. Die Prüfung im Wahrscheinlichkeitsnetz (Abb. 2) zeigt, daß die prozentualen Summenhäufigkeiten längs einer Geraden streuen. Mit einer statistischen Sicherheit von $P = 95\%$ liegen alle Werte innerhalb der durch den Zufallsfehler gezogenen Grenze (Henning u. Wartmann). Man darf deshalb mit $P = 95\%$ annehmen, daß die Resultate einer einheitlichen, normalverteilten Grundgesamtheit entstammen.

Zuweilen ist das Maximum der Verteilung nicht scharf ausgeprägt. Das deutet darauf hin, daß die Streuung der Werte *zwischen* den einzelnen Laboratorien sehr viel größer ist als der Zufallsfehler *innerhalb* der

* Auszugsweise als Vortrag gehalten auf dem Kongreß für Analytische Chemie in Budapest vom 24.—29. April 1961.

II. Mitteilung: diese Z. **157**, 241 (1957).

Laboratorien. Verteilungen dieser Art finden sich oft, wenn dem Versuch ein neuartiges Analysenverfahren oder eine Probe ungewohnter Zusammensetzung zugrunde lag.

[2] Die Häufigkeitsverteilung der Analysenwerte bei der erstmaligen Eisenbestimmung in einer Titanlegierung zeigt Abb. 3. Bei diesem Versuch handelte es sich um den besonders ungünstigen Fall eines neuartigen Analysen-

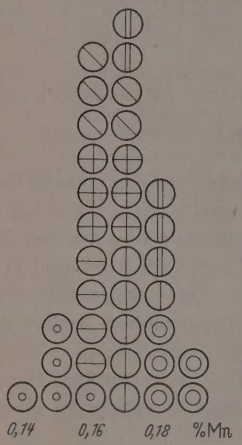


Abb. 1

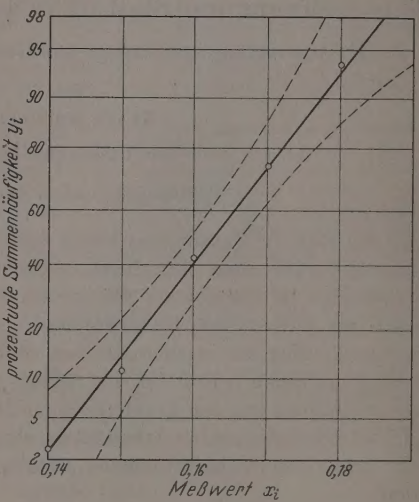


Abb. 2

Abb. 1. Häufigkeitsverteilung einer gemeinschaftlichen Manganbestimmung nach PROCTER-SMITH
Abb. 2. Prüfung der Analysenwerte der Abb. 1 auf Gaußverteilung

verfahrens *und* einer neuartigen Legierung. Die Verteilung zeigt deshalb trotz der hinreichend großen Zahl von 29 Analysen kein ausgeprägtes Maximum.

Einseitig abgeschnittene oder überhöhte Häufigkeitsverteilungen können entstehen, wenn die einzelnen Analysenwerte nach bestimmten Gesichtspunkten vorausgelesen wurden. Bei der statistischen Auswertung solcher Versuche muß man beachten, daß infolge der Nicht-Gaußschen Verteilung die Aussagesicherheit sinkt.

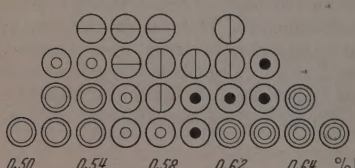


Abb. 3. Häufigkeitsverteilung der erstmaligen Eisenbestimmung in einer neuartigen Titanlegierung

Schiefe Verteilungen ergeben sich, wenn in den einzelnen Laboratorien systematische Fehler gleichen Vorzeichens aber unterschiedlicher Größe vorkommen. Plusfehler verschieben das Maximum zu höheren, Minusfehler zu niedrigeren Werten.

[3] Für die Gefahr eines Minderbefundes ist die Siliciumbestimmung bekannt. Abb. 4 zeigt Häufigkeitsverteilungen für die Bestimmung von Silicium an Proben verschiedenen Gehaltes. Die schiefe Verteilung ist besonders ausgeprägt bei der Probe mit dem niedrigen Gehalt. Das dürfte darauf hindeuten, daß sich die systematische Abweichung in Form eines konstanten Fehlers äußert (vgl. DOERFFEL[4]).

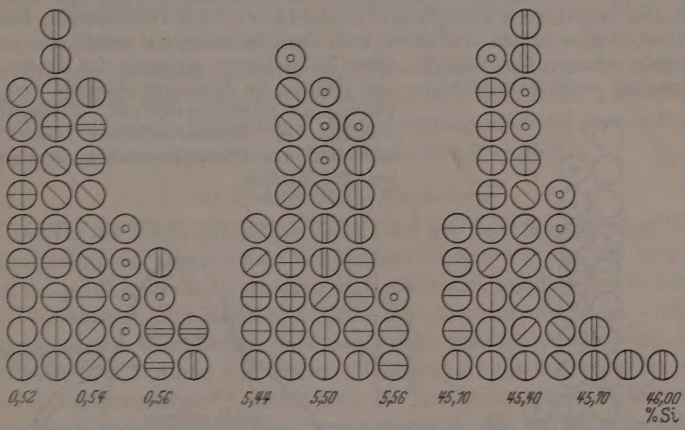


Abb. 4. Häufigkeitsverteilungen von gemeinschaftlichen Siliciumbestimmungen bei unterschiedlichen Gehalten

Tritt in einem Teil der Laboratorien der gleiche systematische Fehler auf, so können die Resultate um zwei (oder mehrere) Mittelwerte streuen. In der Häufigkeitsverteilung gibt sich dies oft durch das Auftreten von mehr als einem Maximum zu erkennen. Analysenwerte, die einer solchen zweigipfligen Verteilung folgen, sind noch nicht auswertereif. Man muß die Ursache dieser Verteilung aufsuchen und den Versuch dann mit einwandfreien Arbeitsbedingungen wiederholen.

[4] Die Resultate einer gemeinschaftlichen Zinntitration folgten einer zweigipfligen Verteilung (Abb. 5). Die beiden Maxima fanden ihre Erklärung darin, daß in einem Teil der Laboratorien die doppelte Reduktion des Zinns üblich war, während die anderen Laboratorien nur einmal reduzierten und dadurch Minderbefunde an Zinn erhielten. Nach allgemeiner Einführung der doppelten Reduktion verschwand das Maximum bei den niedrigeren Zinnwerten.

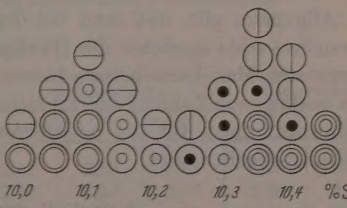


Abb. 5. Zweigipflige Verteilung bei der Zinntitration infolge unterschiedlicher Reduktion

Es muß bemerkt werden, daß die Abb. 1—5 besonders charakteristische Häufigkeitsverteilungen darstellen. Beim Auswerten von Gemeinschaftsversuchen wird man vielfach nicht so ausgeprägte Schau-

bilder erhalten. Trotzdem ist es möglich, auch daraus gewisse Rückschlüsse auf die vorliegenden Werte zu ziehen. Dabei kann sich die Anwendung statistischer Funktionspapiere (Wahrscheinlichkeits- und Häufigkeitspapier) als nützlich erweisen.

[5] Bei der Aluminiumbestimmung in einer Magnesiumlegierung ergab sich eine scheinbar einwandfreie Häufigkeitsverteilung (Abb. 6). Ihre Darstellung im Häufigkeitsnetz zeigte jedoch, daß sie sich in zwei Teilkollektive verschieden großer Streuung zerlegen ließ (Abb. 7). Diese Teilkollektive konnten den beiden angewandten Analysenverfahren — der Fällung als Aluminiumphosphat und der Fällung als Aluminiumbenzoat — zugeordnet werden. Das Benzoatverfahren zeigte den kleineren, das Phosphatverfahren den größeren Zufallsfehler.

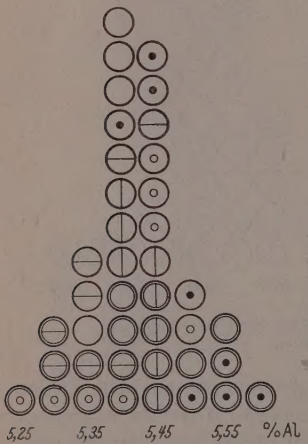


Abb. 6

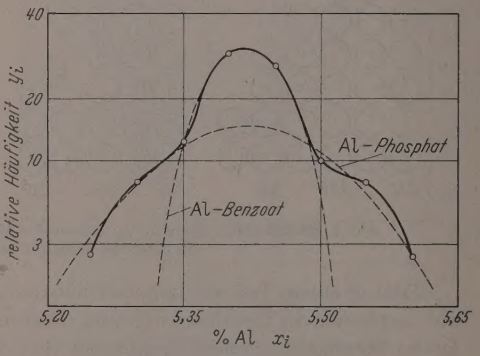


Abb. 7

Abb. 6. Häufigkeitsverteilung bei zwei Analysenverfahren mit unterschiedlichem Zufallsfehler. ○ Benzoatverfahren; ◎ Phosphatverfahren

Abb. 7. Prüfung der Werte von Abb. 6 im Häufigkeitsnetz und Aufspaltung in zwei Teilkollektive

Allgemein gilt, daß man bei der Auswertung eines Gemeinschaftsversuches stets zunächst die Häufigkeitsverteilung der Resultate diskutieren soll. Man kann bereits hieraus eine Reihe von Rückschlüssen auf das vorliegende Zahlenmaterial ziehen und kann feststellen, wie weit die Voraussetzungen für die nachfolgende mathematisch-statistische Auswertung gegeben sind.

2. Statistische Auswertung

Ziel eines Gemeinschaftsversuches der hier erörterten Art ist es, das untersuchte Material durch den gemeinsam erarbeiteten, „richtigen" Mittelwert mit zugehöriger Toleranz zu charakterisieren. Die statistische Auswertung hat sich also auf Richtigkeit und Reproduzierbarkeit (vgl. DOERFFEL[4]) zu erstrecken. Hierbei müssen grundsätzlich *alle* vorliegenden Ergebnisse Verwendung finden. Man darf einen Analysenwert nur dann

weglassen, wenn man weiß, daß bei der betreffenden Analyse ein Fehler unterlaufen ist, oder wenn es sich gesichert um einen Ausreißer (vgl. *c*) handelt. Jede sonstige willkürliche Streichung von Ergebnissen ist unzulässig. Die Analysenergebnisse werden in der zeitlich erhaltenen Reihenfolge — systematische Fehler äußern sich unter Umständen in einem „Gang" der Werte — auf soviele Dezimalstellen angegeben, daß die letzte Ziffer unsicher ist. Auf- oder Abrunden der Resultate vor der statistischen Auswertung ist zu unterlassen, da hierdurch der Zufallsfehler scheinbar den Wert Null annehmen kann. Die für die Auswertung gewählte statistische Sicherheit P ist eine Angelegenheit der gegenseitigen Übereinkunft, im allgemeinen arbeitet man mit $P = 95\%$.

a) Richtigkeit des Ergebnisses

Der für die Probe gefundene Gehalt soll mit dem tatsächlichen Wert übereinstimmen, also frei sein von systematischen Fehlern. Ob dies der Fall ist, prüft man durch Analyse nach mehreren, möglichst verschiedenen Verfahren*. Nur wenn alle Methoden einen innerhalb des Zufallsfehlers gleichen Wert liefern, darf man auf ein richtiges Analysenergebnis schließen. Die Prüfung auf Übereinstimmung erfolgt mit Hilfe der einfachen Varianzanalyse**, wobei man die Analysenwerte nach den verschiedenen Analysenverfahren zusammenfaßt. Es dürfen nur solche Analysenverfahren verglichen werden, die einen ähnlich großen Zufallsfehler besitzen. Die Vergleichbarkeit ist vor der Varianzanalyse mit Hilfe statistischer Prüfmethoden (F-Prüfung bei zwei, χ^2-Prüfung bei mehr als zwei Analysenverfahren) unter Beweis zu stellen. Die Durchführung der Richtigkeitsprüfung zeigt [6].

[6] In einer Aluminiumlegierung wurde Zink nach drei verschiedenen Verfahren bestimmt. Es wurden angewendet

1. Die gravimetrische Bestimmung als Zinkquecksilberthiocyanat,
2. Die potentiometrische Titration mit Kaliumhexacyanoferrat(II),
3. Die polarographische Bestimmung.

Folgende Werte wurden gefunden (% Zn):

Verf.	gravimetrisch			maßanalytisch			polarographisch	
Lab.	1	2	3	4	5	6	7	8
	2,40	2,37	2,39	2,41	2,29	2,32	2,37	2,34
	2,37	2,39	2,42	2,37	2,33	2,37	2,38	2,37
	2,35	2,37	2,41	2,32	2,31	2,34	2,37	2,35
	2,39	2,36	2,41	2,35	2,36	2,35	2,36	2,34

Zum Erleichtern des Zahlenrechnens transformiert man die Werte nach $X = 100\ (x - 2{,}35)$. Man faßt sie in drei Gruppen zusammen (gravimetrisches,

* Über eine weitere Möglichkeit der Richtigkeitskontrolle vgl. DOERFFEL[5].

** Beim Vergleich nur zweier Analysenverfahren wendet man die t-Prüfung an, vgl. z. B. DOERFFEL[4].

titrimetrisches, polarographisches Verfahren) und prüft mit Hilfe des χ^2-Tests, ob die Zufallsfehler der drei Methoden als gleichgroß angesehen werden dürfen (Einzelheiten in der Durchführung vgl. LINDER[10] oder WEBER[16]). Man erhält

$$\chi^2 = 2{,}303\ (n \cdot \lg s^2 - \Sigma\, n_j \cdot \lg s_j^2) = 4{,}63$$

s = Gesamtstandardabweichung
s_j = Standardabweichung eines jeden Verfahrens
n = Gesamtzahl der Freiheitsgrade
n_j = Zahl der Freiheitsgrade für jedes einzelne Verfahren

Tabelle 1. *Werte für* $\chi^2(P, n)$, *entnommen* GRAF-HENNING[7]

n	$\chi^2\,(P, n)$	
	$P = 95\%$	$P = 99\%$
1	3,84	6,64
2	5,99	9,21
3	7,82	11,35
4	9,49	13,28
5	11,07	15,09

Für $P = 95\%$ und $n = 2$ Freiheitsgrade wird $\chi^2\,(P, n) = 5{,}99$ (vgl. Tab. 1). Da $\chi^2 < \chi^2(P, n)$, bestehen zwischen den Verfahren nur zufällige Reproduzierbarkeitsunterschiede, somit sind die Werte vergleichbar. Man führt die einfache Varianzanalyse durch (Einzelheiten vgl. LINDER[10] oder WEBER[16]) und erhält nach FISHER folgendes Schema

Ursache	Quadr.-summe	Freiheitsgrade	Varianz
Streuung zwischen den Verfahren	109,64	$n_1 = 2$	$s_1^2 = 54{,}82$
Streuung innerhalb der Verfahren	183,58	$n_2 = 29$	$s_2^2 = 6{,}33$
Streuung gesamt	293,22	$n = 31$	—

Die F-Prüfung ergibt

$$F = \frac{54{,}82}{6{,}33} = 8{,}66 \text{ gegenüber } F\,(P, n_1, n_2) = 3{,}33.$$

Da $F > F(P, n_1, n_2)$, bestehen zwischen den beiden Teilstreuungen mehr als zufällige Unterschiede. Die drei Verfahren führen also nicht zum gleichen Ergebnis. Man prüft deshalb mit Hilfe des Duncan-Tests (DUNCAN[6]) die drei Verfahrensmittelwerte paarweise gegeneinander. Das Resultat zeigt die folgende Zusammenstellung.

	titrimetr. ($\bar{x}_j = 2{,}34$)	polarograph. ($\bar{x}_j = 2{,}36$)
gravimetr. ($\bar{x}_j = 2{,}39$)	+	+
titrimetr. ($\bar{x}_j = 2{,}36$)		0

\+ = mehr als zufälliger Unterschied
0 = zufälliger Unterschied

Das gravimetrische Verfahren führt also zu abweichenden Analysenwerten.

Lassen sich trotz Augenscheinlichkeit zwischen den angewandten Methoden keine gesicherten Unterschiede nachweisen, so schwanken im Verhältnis zur Verfahrensstreuung die Werte zwischen den einzelnen Laboratorien zu stark. Das tritt besonders leicht auf bei neu eingeführten Analysenmethoden oder auch bei ungleichwertigen Laboratorien. Die

Häufigkeitsverteilung entspricht dann Abb. 3 (S. 82). Umgekehrt kann es — z. B. als Folge einer vorzeitigen Rundung oder durch Vorauslese der Werte — vorkommen, daß die laboratoriumsbedingte Streuung im Vergleich zur Verfahrensstreuung zu klein angegeben wird. Man erhält dann stark überhöhte Häufigkeitsverteilungen, und die statistische Auswertung gibt praktisch bedeutungslose Unterschiede als gesichert an. Man muß sich also hüten, die statistischen Methoden rein mechanisch einzusetzen, da man auf diese Weise leicht zu Fehlentscheidungen geführt werden kann.

b) Reproduzierbarkeit des Ergebnisses

Wenn man die von den einzelnen Laboratorien gelieferten Ergebnisse als gleichwertig ansehen darf, so hat man für den gesamten Zufallsfehler zwei Fehleranteile zu berücksichtigen:

1. Die Streuung der Resultate *zwischen* den verschiedenen Laboratorien
2. Die Streuung der Analysenwerte *innerhalb* der einzelnen Laboratorien.

Diese beiden Fehleranteile ermittelt man mit Hilfe der einfachen Varianzanalyse. Das gegenseitige Verhältnis der beiden Teilstreuungen bestimmt die Berechnung des Toleranzbereiches für den Gesamtmittelwert $\bar{\bar{x}}$ bzw. die Einzelmittelwerte $\bar{x}_j$. Als Toleranzbereich benutzt man am günstigsten den Vertrauensbereich des Mittelwertes $\Delta\bar{\bar{x}}$ (bzw. $\Delta\bar{x}_j$). Dieser berücksichtigt die speziellen Versuchsbedingungen (Zahl der beteiligten Laboratorien, Zahl der Mehrfachbestimmungen, vgl. 3) besser als die oft benutzte Standardabweichung. Die Berechnung des Vertrauensbereiches zeigt [7]:

[7] Die gemeinschaftliche Bestimmung von Magnesium in einer Leichtmetallegierung ergab folgende Resultate (% Mg):

Laboratorium	1	2	3	4	5	
	5,36	5,25	5,33	5,30	5,31	
	5,30	5,30	5,37	5,25	5,31	
	5,28	5,27	5,41	5,32	5,25	
	5,30	5,23	5,35	5,33	5,27	
	5,38	5,30	5,35	5,28	5,23	
Mittel $\bar{x}_j =$	5,32	5,27	5,36	5,30	5,27	$\bar{\bar{x}} = 5{,}30$

Diese Werte transformiert man nach $X = 100(x - 5{,}30)$ und führt dann die einfache Varianzanalyse durch. Dabei erhält man folgendes Schema:

Ursache	Quadr.-summe	Freiheitsgrade	Varianz
Streuung zwischen den Laboratorien	233,0	$n_1 = 4$	$s_1^2 = 58{,}25$
Streuung innerhalb der Laboratorien	242,0	$n_2 = 20$	$s_2^2 = 12{,}10$
Streuung gesamt	475,0	$n = 24$	—

Die F-Prüfung der beiden Varianzen ergibt

$$F = \frac{{s_1}^2}{{s_2}^2} = \frac{58{,}25}{12{,}10} = 4{,}81$$

gegenüber dem tabellierten $F(P, n_1, n_2) = 2{,}87$. (GRAF-HENNING[8]). Da $F > F(P, n_1, n_2)$, ist mit $P = 95\%$ anzunehmen, daß die Streuung zwischen den einzelnen Laboratorien mehr als zufällig von dem Zufallsfehler innerhalb der einzelnen Laboratorien abweicht. Das ist bei derartigen Gemeinschaftsversuchen der häufigere Fall. Der Vertrauensbereich des Gesamtmittelwertes ist dann

$$\Delta\bar{\bar{x}} = \frac{t(P, n_1) \cdot s_1}{\sqrt{N}} = \frac{2{,}78 \cdot 0{,}076}{\sqrt{25}} = 0{,}042\,\%\,\mathrm{Mg}$$

N = Anzahl aller Messungen

Dabei ist der Wert für $t(P, n_1)$ der Tab. 2 zu entnehmen. Für s_1 benutzt man die rücktransformierte Größe. Nach dem Ergebnis dieser Rechnung ist der Gehalt der Probe zu $(5{,}30 \pm 0{,}04)\,\%\,\mathrm{Mg}$ anzugeben. Diese Toleranzgrenze gilt nur für den Gesamtmittelwert aus allen N Messungen. Für einen Serienmittelwert $\bar{x}_j$ aus N_j Werten wird der Vertrauensbereich

$$\Delta\bar{x}_j = \frac{t(P, n_1) \cdot s_1}{\sqrt{N_j}}.$$

Ergibt die F-Prüfung zwischen den beiden Varianzen ${s_1}^2$ und ${s_2}^2$ einen zufälligen Unterschied, so erhält man den Vertrauensbereich aus der Gesamtstreuung nach

$$\Delta\bar{\bar{x}} = \frac{t(P, n)\, s}{\sqrt{N}}.$$

Tabelle 2. *Werte für $t(P, n)$, entnommen* GRAF-HENNING[7]

n	$t(P, n)$ für	
	$P = 95\%$	$P = 99\%$
1	12,71	63,66
2	4,30	9,92
3	3,18	5,84
4	2,78	4,60
5	2,57	4,03
6	2,45	3,71
7	2,37	3,50
8	2,31	3,36
9	2,26	3,25
10	2,23	3,17

c) Ausreißernachweis

Es kann vorkommen, daß ein Analysenwert nach der einen oder anderen Seite auffallend stark abweicht. Ob es sich dabei um einen nur zufällig besonders stark streuenden Meßwert oder um einen Ausreißer handelt, prüft man mit dem Q-Test nach DEAN u. DIXON[3]. Nur wenn der fragliche Wert gesichert als Ausreißer nachgewiesen ist, darf er bei der Auswertung des Versuches gestrichen werden. Die Durchführung des Ausreißernachweises zeigt [8].

[8] Bei der Antimonbestimmung in einem Lagermetall wurden folgende Analysenwerte gefunden (der Größe nach geordnet).

15,10% Sb
15,21% Sb
15,22% Sb
15,23% Sb
15,26% Sb

Der Wert $x_1 = 15{,}10\%$ Sb ist ausreißerverdächtig. Zur Ausreißerprüfung bildet man die Differenz zum benachbarten Wert $x_1 - x_2$ und die Differenz zwischen größtem und kleinstem Wert $x_1 - x_5$ und setzt die Beträge zueinander ins Verhältnis.

$$Q = \frac{|x_1 - x_2|}{|x_1 - x_5|} = \frac{0{,}11}{0{,}16} = 0{,}69.$$

Dieser Wert ist kleiner als das für $P = 95\%$ und $N_j = 5$ tabellierte $Q(P, N_j) = 0{,}73$ (siehe Tab. 3). Damit ist der abseitige Wert x_1 als nur zufällig stark streuende Messung nachgewiesen, er darf vor der Auswertung nicht gestrichen werden.

Tabelle 3. *Zahlenwerte für $Q(P, N_j)$, Werte für $P = 99\%$ entnommen* Pierson u. Fay[13], *Werte für $P = 95\%$ interpoliert*

N_j	$Q(P, N_j)$ für	
	$P = 95\%$	$P = 99\%$
3	0,970	0,994
4	0,843	0,926
5	0,728	0,821
6	0,644	0,740
7	0,588	0,680
8	0,543	0,634
9	0,512	0,598
10	0,488	0,568

3. Die Anlage von Gemeinschaftsversuchen

Gemeinschaftsversuche wird man so planen, daß die Resultate bei möglichst geringem Arbeitsaufwand ein Maximum an Aussage gestatten, d. h., der Vertrauensbereich des Gesamtmittelwertes soll möglichst eng sein. Wie in [7] gezeigt, wird dieser Vertrauensbereich beeinflußt durch

1. den beim Versuch aufgetretenen Zufallsfehler
2. die Zahl der am Versuch beteiligten Laboratorien
3. die Zahl der Mehrfachbestimmungen in jedem Laboratorium.

Diese drei Faktoren sollen näher betrachtet werden.

Zu 1. Es muß von vornherein das Ziel sein, den Versuchsfehler möglichst klein zu halten. Man muß also sorgfältig arbeitende Analytiker mit einer gewissen Erfahrung, Laboratorien mit den erforderlichen personellen und apparativen Voraussetzungen und einwandfreie und erprobte Analysenverfahren auswählen.

Zu 2. Bei der einfachen Varianzanalyse berechnet man die Varianz „zwischen den Laboratorien" nach

$$s_1^2 = N_j \Sigma (\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})^2 / M - 1$$

N_j = Zahl der Mehrfachbestimmungen
M = Zahl der Proben
$\bar{x}_j$ = Mittelwert eines einzelnen Laboratoriums
$\bar{\bar{x}}$ = Gesamtmittelwert.

Setzt man $\Sigma(\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2 = 1$, so wird der Vertrauensbereich des Gesamtmittelwertes (vgl. [7]) mit $N = M \cdot N_j$

$$\Delta\bar{\bar{x}} = \frac{t(P, n_1) s_1}{\sqrt{N}}$$

$$= \frac{t(P, n_1) \sqrt{N_j / M - 1}}{\sqrt{N}}$$

$$= \frac{t(P, n_1)}{\sqrt{M (M - 1)}}.$$

Für $P = 95\%$ zeigt Abb. 8 die Abhängigkeit des Vertrauensbereiches von der Zahl der am Versuch beteiligten Laboratorien. Man erkennt, daß die Schärfe der Aussage bei Beteiligung weniger Laboratorien recht gering ist. An einem Gemeinschaftsversuch sollen deshalb wenigstens 5—6 Laboratorien mitarbeiten.

Zu 3. Die Zahl der Mehrfachbestimmungen in jedem Laboratorium ist so festzulegen, daß die einzelnen Mittelwerte $\bar{x}_j$ genügend gesichert sind. Hierfür wird man üblicherweise mit drei Parallelbestimmungen auskommen. Bei ungewohnten oder komplizierten Analysenverfahren oder bei besonders schwerwiegenden Untersuchungen (z.B. Festlegen des Gehaltes von Normalproben) wird man dagegen 4—5 Bestimmungen von jedem Laboratorium fordern. Die einzelnen Bestimmungen sollen in zeitlichen Abständen (an verschiedenen Tagen) durchgeführt werden, da sonst die hier vorausgesetzte Gaußverteilung nicht sicher erfüllt wird. Zweckmäßig ist eine symmetrische Anlage des Versuches (d.h., jedes Laboratorium liefert die gleiche Anzahl von Parallelbestimmungen). Durch Unsymmetrie wird die Auswertung erschwert, außerdem kann der Versuch an Empfindlichkeit einbüßen.

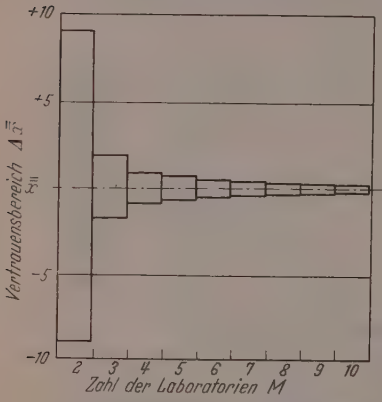


Abb. 8. Abhängigkeit des Vertrauensbereiches für den Gesamtmittelwert von der Zahl der am Versuch beteiligten Laboratorien

Bei Versuchen mit mehreren Analysenverfahren a muß man einige zusätzliche Gesichtspunkte berücksichtigen. Der Symmetrie wegen verteilt man die Verfahren möglichst gleichmäßig auf die beteiligten Laboratorien (Als Idealfall wäre es anzusehen, daß die Probe in jedem Laboratorium nach mindestens zwei verschiedenen Verfahren analysiert wird. Man könnte dann durch Erweiterung der Varianzanalyse [Varianzanalyse mit Untergruppen] die Empfindlichkeit der Richtigkeitsaussage steigern.) Den Reproduzierbarkeitsvergleichen (F-, χ^2-Prüfung) muß eine genügend große Anzahl von Freiheitsgraden zugrunde liegen, weil man sonst nur recht große Reproduzierbarkeitsunterschiede nachweisen kann.

Das hier erörterte Schema eines Gemeinschaftsversuches ist nach vielen Richtungen hin erweiterungsfähig, z.B. kann man den Einfluß verschiedener Analytiker und Laboratorien oder das für spektrochemische Eichproben so wichtige Problem der Probenhomogenität in die Untersuchungen einbeziehen. Spezielle Beispiele hierfür geben BENNET

u. Franklin[1]; Linder[10]; Matthias[12] sowie Wartmann[14]. Will man Analysen*verfahren* durch Gemeinschaftsversuche prüfen, so müssen unbedingt in jedem Laboratorium mehrere Proben unterschiedlichen Gehaltes untersucht werden. Bei Verwendung nur einer Probe läuft man Gefahr, eventuelle konzentrationsabhängige systematische Fehler (veränderliche Fehler) zu übersehen. Zur Auswertung solcher Versuche sei verwiesen auf Mandel u. Lashof[11].

Je differenzierter die von einem Gemeinschaftsversuch geforderte Aussage ist, umso sorgfältiger muß das Experiment angelegt sein. Diese Planung erfordert Wissen um das analytische Problem und Kenntnis der mathematischen Möglichkeiten. Sie kann deshalb erfolgreich nur in Zusammenarbeit zwischen Analytiker und Mathematiker gelöst werden.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, wie man mit Hilfe der mathematischen Statistik die aus Gemeinschaftsversuchen erhaltenen Werte auf ihre Richtigkeit prüft und wie man Aussagen über den aufgetretenen Zufallsfehler erhält. Für die Anlage von Gemeinschaftsversuchen werden einige Gesichtspunkte diskutiert.

Summary

A statistical method is described for controlling values obtained from interlaboratory tests as to their accuracy and for obtainig proof concerning the random errors. Some view-points on the design of interlaboratory tests are discussed.

Herrn Prof. Dr. Geyer danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit, Herrn Dr. Erfurth für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Literatur

[1] Bennett, C. A., u. N. L. Franklin: Statistical Analysis in Chemistry and Chemical Industry, Verl. Wiley, Chapman & Hall, New York 1954. — [2] Daeves, K., u. A. Beckel: Großzahlmethodik und Häufigkeitsanalyse, Verlag Chemie, Weinheim 1958. — [3] Dean, R. B., u. W. J. Dixon: Analyt. Chemistry **23**, 636 (1951). — [4] Doerffel, K.: Chem. Techn. **11**, 579 (1959), vgl. diese Z. **176**, 122 (1960). — [5] Doerffel, K.: diese Z. **157**, 241 (1957). — [6] Duncan, D. B.: Biometrics **11**, 1 (1955). — [7] Graf, U., u. H. J. Henning: Formeln und Tabellen der mathematischen Statistik, Springer-Verlag 1958. — [8] Graf, U., u. H. J. Henning: Statistische Methoden bei textilen Untersuchungen, Springer-Verlag 1957. — [9] Henning, H. J., u. R. Wartmann: Z. ges. Textilindustrie **60**, 19 (1958). — [10] Linder, A.: Planen und Auswerten von Versuchen, Verlag Birkhäuser, Basel 1953. — [11] Mandel, J., u. T. W. Lashof: ASTM-Bulletin **239**, 53 (1959). — [12] Matthias, R. H.: Analyt. Chemistry **29**, 1046 (1957); vgl. diese Z. **162**, 199 (1958). — [13] Pierson, R. A., u. E. A. Fay: Analyt. Chemistry **31**, Heft 12, 25 A (1959). — [14] Wartmann, R.: Analyse der Metalle, Bd. 3, S. 155, Springer-Verlag 1956. — [15] Waters, T. F., H. Smith u. R. C. Stillman: J. Amer. Oil Chemists' Soc. **36**, 527 (1959). — [16] Weber, E.: Grundriß der biologischen Statistik, VEB Gustav-Fischer-Verlag, Jena 1957. — [17] Youden, W. J.: Analyt. Chemistry **32**, Heft 12, 23 A (1960).

Dr. habil. Klaus Doerffel, Leipzig S 3, Karl Liebknecht-Straße 74

Cairo University, Faculty of Science, Giza, Egypt (U. A. R.)

Back Titration with Mercuric Nitrate in Alkaline Medium

Micro-Estimation of Gallium and Indium and Analysis of their Mixtures with some other Metals

By
H. Khalifa and M. M. Khater

With 1 Figure in the Text

(Received June 14, 1961)

Reilly and Porterfield[9] have shown that mercuric nitrate can be used for the coulometric back titration of excess ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in the determination of many metals. Since Khalifa et al[5] later showed that the Hg/HgY^{2-} system could be successfully applied for the same purpose, there has been considerable contemporary interest in the determination of all metals for which evidence of chelation with EDTA exists. The method was applied for the accurate determination of eighteen metal ions involving di-, tri- and tetravalent cations or the analysis of binary or ternary mixtures involving them[2,4–6]. The present work is undertaken to ascertain the feasibility of applying the same method for the quantitative estimation of gallium and indium.

Gallocyanine has been used as indicator for the direct titration of gallium with EDTA[7,10]. Gallium in admixture with other metal ions can be titrated only after separation from interfering ions by extraction with ether[7] or as the thiocyanate with a mixture of ether and tetrahydrofuran[7]. Back titration of excess EDTA using Eriochrome Black T[11] as tested by us gives neither a distinct colour change at the end point, nor can it be used for an accurate determination of gallium. Direct titration with EDTA using pyrocatechol violet indicator[8] as tested by the present authors, is accurate within 1 per cent error.

The most explored reagent for the direct determination of indium is EDTA using Eriochrome Black T indicator at boiling temperature[11]. Back titration of excess EDTA using standard bismuth solution and pyrocatechol violet indicator[1,8] involves titration of excess EDTA with bismuth and excess bismuth with EDTA. This method as tested by us is accurate within 1 per cent error.

The present method used either for determining gallium or indium is simple, rapid, accurate and very easily reproduced. By its aid amounts of gallium and indium in the order of 70 micro to 11 milligrams and 114 micro to 18 milligrams respectively, can be determined with high accuracy.

Experimental

Compounds. All the materials used in this investigation were of the highest possible purity. These involved nitrates of gallium, indium, mercury(II), zinc, cadmium, copper, nickel, bismuth, lead and ammonium, disodium salt of ethylenediamine tetraacetic acid dihydrate, ammonium hydroxide and chloride, potassium iodide and cyanide, sodium thiosulphate, acetic acid, sodium acetate, tartaric acid, starch, Eriochrome Black T and Pyrocatechol Violet indicators.

The water used in this investigation was always twice distilled.

Solutions. The gallium solution was prepared by dissolving 4.0 g $Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$ (mol. wght. 399.87, Johnson, Matthey & Co. Ltd.) into 250 ml of water making the solution 0.05 M in respect of nitric acid. The solution was standardized against a standard EDTA solution using Pyrocatechol Violet indicator[8], and a molarity of 0.0396 was obtained.

The indium solution was prepared from $In(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ (mol. wght. 354.81, Johnson, Matthey & Co. Ltd.) by dissolving 7.628 g into 250 ml and making 0.05 M in respect of nitric acid. Standardisation of the solution against a standard EDTA solution using E. B. T. indicator at boiling temperature[11] gave a molarity of 0.0813. Standardisation using P. C. V. indicator[1,8] gave the value 0.0804. 0.040 M solution was prepared by dilution from the more concentrated one.

The mercuric nitrate solution was prepared and standardised as before mentioned. The molarities used ranged from ~0.01 to 0.048 keeping the solutions 0.05 M in respect of nitric acid.

The solutions of the above mentioned metal nitrates were prepared in the usual way and standardised by the recommended procedures. Their molarities were in the range of 0.04.

The EDTA solutions were prepared and standardised in the usual way and their molarities ranged from 0.01 to 0.04.

The potassium iodide solution was prepared and standardised using a standard mercuric solution. Its molarity amounted to 0.04.

The 0.1 M KCN solution was prepared by dissolving the calculated amount in the appropriate volume of water.

The 0.0946 M $Na_2S_2O_3$ solution was prepared and standardised against a standard copper solution.

The buffer solutions consisted of NH_4NO_3—NH_4OH (p_H values 8.5, 9.5 and 10.5) NH_4Cl—NH_4OH (p_H value 10), acetic acid-sodium acetate buffer, 0.2 M each (p_H value 3.8).

Procedures. The procedure applied for determining gallium or indium in their pure solutions by back titrating excess EDTA solutions with mercuric nitrate solutions is essentially similar to that previously mentioned[3].

The procedure applied for analysis of a mixture of Ga and Cu involved estimating Cu iodometrically and the total Ga plus Cu by back titration with mercuric nitrate at p_H 9.5.

The procedure applied for analysis of a mixture of Ga, Cu and Hg^{II} involved estimating Cu iodometrically, Hg potentiometrically in another identical mixture with standard KI solution using the silver amalgam as indicator electrode, and the total in a third identical mixture by back titration with mercuric nitrate at p_H 9.5.

Analysis of binary mixtures of In plus Zn, Cd, Cu or Ni involved masking with cyanide, titrating In directly with a standard EDTA solution using E. B. T. indicator at p_H 10 at the boiling point, and determining the total In plus metal in another identical mixture by back titration with mercuric nitrate at p_H 9.5.

Analysis of tertiary mixtures of In plus Hg^{II} plus Zn, Ni, Cu or Cd involved masking Hg and Zn, Cd, Cu or Ni with cyanide and determining In directly with standard EDTA solution using E. B. T. In another identical mixture Hg is determined with KI solution potentiometrically. The total is determined in a third identical mixture by back titration with mercuric nitrate at p_H 9.5.

Results

Gallium

The data in Table 1 were obtained by back titration processes using EDTA, gallium and mercuric nitrate solutions of different molarities.

These data indicate that the method described herein is a reliable one for determining with fair accuracy amounts of gallium in the order of 0.07 to 11.5 mg.

Some of the results obtained at p_H 9.5 are graphically represented in Fig. 1. The typical curves shown in Fig. 1 represent the titration of

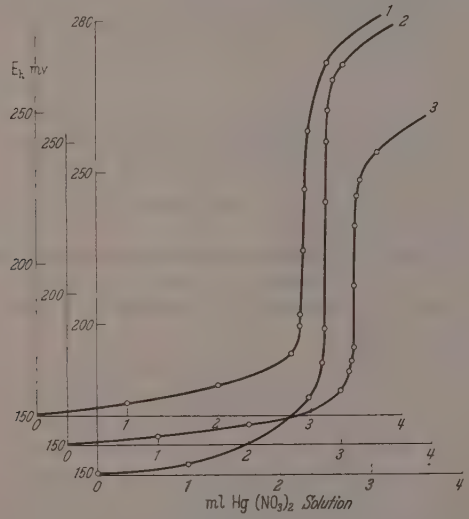


Fig. 1. Estimation of gallium by the back titration procedure (for explanation see text)

4.2 ml 0.02 M Ga + 8.2 ml 0.02 M EDTA[1], 2 ml 0.04 M Ga + 5 ml 0.04 M EDTA[2] and 0.3 ml 0.01 M Ga + 3.3 ml 0.01 M EDTA[3] against 0.025 M, 0.048 M and 0.01013 M Hg^{II} solutions respectively.

Results of analyses of a binary and a tertiary mixture are listed in Tables 2 and 3, respectively. These data indicate that combination of the back titration procedure and the well known volumetric ones become an excellent tool for analysis of such type of mixtures, since they involve but negligible deviations.

Table 1

V_1 ml	V_2 ml	Ga taken mg	Ga found mg	Δ mg Ga	mv per 0.1 ml
		A			
pH 8.5					
2.62	2.62	11.434	11.434	0.00	80
2.50	2.49	8.370	8.385	+0.015	81
2.50	2.50	5.580	5.580	0.00	80
pH 9.5					
2.50	2.50	11.160	11.160	0.00	85
2.50	2.51	8.370	8.340	−0.03	85
2.50	2.50	2.790	2.790	0.00	82
		B			
pH 8.5					
3.20	3.22	5.580	5.550	−0.03	68
3.20	3.20	4.185	4.185	0.00	65
3.20	3.20	2.790	2.790	0.00	71
pH 9.5					
3.2	3.22	4.185	4.140	−0.045	79
3.2	3.17	2.790	2.840	+0.050	81
3.2	3.19	1.395	1.410	+0.015	78
		C			
pH 8.5					
2.96	2.96	0.279	0.279	0.00	50
2.96	2.96	0.139	0.139	0.00	51
2.96	2.96	0.070	0.070	0.00	48
pH 9.5					
2.96	2.96	0.349	0.349	0.00	55
2.96	2.96	0.279	0.279	0.00	54
2.96	2.96	0.139	0.139	0.00	53

V_1: theoretical end point; V_2: observed end point; A: 0.04 M Ga + 0.04 M EDTA against 0.048 M Hg^{II}; B: 0.02 M Ga + 0.02 M EDTA against 0.025 M Hg^{II}; C: 0.01 M Ga + 0.01 M EDTA against 0.01013 M Hg^{II}.

Table 2. *Analysis of a Binary Mixture of 0.04 M Ga + 0.0408 M Cu Solutions*

Ga mg taken	Cu mg taken	Cu mg found	Ga+Cu mg	Ga mg found
2.79	10.36	10.348	13.128	2.78
5.58	7.77	7.761	13.341	5.58
8.37	7.77	7.761	16.151	8.39
2.79	7.77	7.761	10.571	2.81

Table 3. *Analysis of a Tertiary Mixture of 0.04 M Ga + 0.0408 M Cu + 0.025 M Hg^{II} Solutions*

Volume ml	Hg taken mg	Hg found mg	Cu taken mg	Cu found mg	Ga taken mg	Ga found mg
1 Hg + 3 Cu + 2 Ga	5.015	5.015	7.77	7.61	5.58	5.58
2 Hg + 2 Cu + 3 Ga	10.03	10.03	5.18	5.20	8.37	8.39
3 Hg + 3 Cu + 1 Ga	15.045	15.045	7.77	7.61	2.79	2.80
2 Hg + 4 Cu + 1 Ga	10.03	10.03	10.36	10.35	2.79	2.80

Indium

The data in Table 4 were obtained by back titration processes using EDTA, indium and mercuric nitrate solutions of different molarities.

Table 4

V_1 ml	V_2 ml	In taken mg	In found mg	Δ mg In	mv per 0.1 ml
		A			
pH 8.5					
2.5	2.5	18.362	18.362	0	82
2.5	2.5	9.181	9.181	0	80
2.5	2.5	4.590	4.590	0	81
pH 9.5					
2.5	2.51	18.362	18.346	—.016	90
2.5	2.5	13.771	13.771	0	93
2.5	2.5	4.590	4.590	0	94
pH 10.5					
2.49	2.49	18.362	18.362	0	86
2.49	2.49	13.771	13.771	0	84
2.49	2.49	9.181	9.181	0	81
		B			
pH 8.5					
3.16	3.16	9.181	9.181	0	70
3.16	3.16	4.590	4.590	0	69
3.16	3.16	2.495	2.495	0	68
pH 9.5					
3.16	3.16	6.885	6.886	0	83
3.16	3.16	4.590	4.590	0	79
3.16	3.16	2.495	2.495	0	79
pH 10.5					
3.16	3.16	9.181	9.181	0	66
3.16	3.16	4.590	4.590	0	73
3.16	3.16	2.495	2.495	0	65
		C			
pH 8.5					
2.94	2.94	0.459	0.459	0	51
2.94	2.94	0.230	0.230	0	54
2.94	2.94	0.057	0.057	0	50
pH 9.5					
2.94	2.94	0.344	0.344	0	67
2.94	2.94	0.115	0.115	0	67
2.94	2.94	0.057	0.057	0	66
pH 10.5					
2.94	2.94	0.459	0.459	0	45
2.94	2.94	0.115	0.115	0	44
2.94	2.94	0.057	0.057	0	43

V_1 theoretical end point; V_2: observed end point; A: 0.04 M In + 0.04 M EDTA against 0.048 M Hg^{II}; B: 0.02 M In + 0.02 M EDTA against 0.0253 M Hg^{II}; C: 0.01 M In + 0.01 M EDTA against 0.0102 M Hg^{II}.

These data indicate that by aid of the present method amounts of indium in the order of ~0.05 to ~18 mg of indium can be determined with high accuracy and precision. The titration curves are essentially similar to those obtained with gallium.

The results of analysis of binary mixtures given in Table 5 indicate that the previously mentioned procedure for analysis of such mixtures is quite a reliable one.

Table 5. *Analysis of Binary Mixtures of 0.04 M In + 0.0408 M Cu, 0.040 M Zn, 0.0406 M Cd or 0.040 M Ni Solutions*

In taken mg	Metal taken mg	In found mg	In + Metal mg	Metal found mg
13.77	5.18 Cu	13.77	18.99	5.22 Cu
4.59	7.77 Cu	4.59	12.39	7.80 Cu
18.316	2.59 Cu	18.316	20.906	2.59 Cu
13.77	2.615 Zn	13.77	16.385	2.615 Zn
9.18	5.230 Zn	9.18	14.41	5.23 Zn
4.59	7.845 Zn	4.59	12.435	7.845 Zn
4.59	18.254 Cd	4.59	22.844	18.254 Cd
9.18	13.692 Cd	9.18	22.872	13.692 Cd
13.77	9.128 Cd	13.77	22.898	9.128 Cd
4.59	7.044 Ni	4.59	11.634	7.044 Ni
9.18	4.696 Ni	9.18	13.876	4.696 Ni
13.77	2.348 Ni	13.77	16.118	2.348 Ni

The typical data for tertiary mixtures represented in Table 6 indicate that by aid of the procedures given above for such mixtures, excellent and easily reproducible results can be obtained. Further, the jumps

Table 6. *Analysis of Ternary Mixtures of 0.04 M In + 0.0253 M Hg^{II} + 0.0408 M Cu, 0.04 M Zn, 0.0406 M Cd or 0.04 M Ni Solutions*

Vol ml	Hg taken mg	Hg found mg	In taken mg	In found mg	Metal taken mg	Metal found mg
2 Hg + 1 In + 3 Cu	10.15	10.15	4.59	4.59	7.77 Cu	7.85 Cu
3 Hg + 2 In + 1 Cu	15.23	15.23	9.18	9.18	2.59 Cu	2.61 Cu
1 Hg + 3 In + 2 Cu	5.08	5.08	13.77	13.77	5.18 Cu	5.19 Cu
2 Hg + 2 In + 1 Zn	10.15	10.15	9.18	9.18	2.615 Zn	2.61 Zn
3 Hg + 1 In + 2 Zn	15.23	15.23	4.59	4.59	5.23 Zn	5.23 Zn
2 Hg + 3 In + 2 Zn	10.15	10.15	13.77	13.77	5.23 Zn	5.23 Zn
2 Hg + 1 In + 3 Cd	10.15	10.15	4.59	4.59	4.56 Cd	4.56 Cd
2 Hg + 2 In + 2 Cd	10.15	10.15	9.18	9.18	9.12 Cd	9.13 Cd
3 Hg + 3 In + 1 Cd	15.23	15.23	13.77	13.77	13.68 Cd	13.69 Cd
2 Hg + 1 In + 2 Ni	10.15	10.15	4.59	4.59	4.70 Ni	4.70 Ni
3 Hg + 2 In + 1 Ni	15.23	15.23	9.18	9.18	2.35 Ni	2.35 Ni
1 Hg + 3 In + 3 Ni	5.08	5.08	13.77	13.77	7.04 Ni	7.04 Ni

obtained in determining the total amount of any given mixture were sharp enough to detect the equival nce points with high accuracy (85—90 mV per 0.1 ml of titrant).

Summary

Potentiometric back titration of excess EDTA than required to chelate with gallium or indium using mercuric nitrate as the back titrant provides an excellent method for the determination of amounts of both metal ions in the order of 0.07 to 11 and 0.05 to 18 mg, respectively. The method is further successfully applied for analysis of binary and ternary mixtures of gallium or indium with some other cations using simple procedures.

Zusammenfassung

Gallium oder Indium können in Mengen von 0,07—11 bzw. 0,05 bis 18 mg bestimmt werden, wenn man mit einem Überschuß an ÄDTA versetzt und mit Quecksilber(II)-nitratlösung potentiometrisch zurücktitriert. Auf einfache Weise können auch binäre und ternäre Mischungen von Ga oder In mit einigen anderen Kationen erfolgreich analysiert werden.

References

[1] FLASCHKA, H., and F. SADEK: Z. analyt. Chem. **149**, 345 (1956). — [2] KHALIFA, H., M. HAMDY and A. SOLIMAN: Z. analyt. Chem. **171**, 178 (1959/60). — [3] KHALIFA, H., and M. M. KHATER: Z. analyt. Chem. **178**, 260 (1960/61). — [4] KHALIFA, H., and F. A. OSMAN: Z. analyt. Chem. **178**, 116 (1960/61). — [5] KHALIFA, H., R. PATZAK and G. DOPPLER: Z. analyt. Chem. **161**, 264 (1958). — [6] KHALIFA, H., and A. SOLIMAN: Z. analyt. Chem. **169**, 109 (1959). — [7] MILNER, G. W. C.: Analyst **80**, 77 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **148**, 212 (1955/56). — [8] PORTER, J. D.: Chemist-Analyst **41**, 33 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **137**, 456 (1952/53). — [9] REILLY, C. N., and W. W. PORTERFIELD: Analyt. Chemistry **28**, 443 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 195 (1957). — [10] SPECKER, H., and E. BANKMANN: Z. analyt. Chem. **149**, 97 (1956). — [11] WELCHER, F. J.: The Analytical Uses of Ethylene Diamine Tetraacetic Acid. Van Nostrand Co., Toronto, New York and London. 1957. pp. 176—178.

Prof. Dr. H. KHALIFA, Cairo University, Faculty of Science, Giza, Egypt, U.A.R.

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck, in Zusammenarbeit mit der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

Photometrische Silberbestimmung

Von

HEINRICH HARTKAMP

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 28. Juni 1961)

In der analytischen Chemie des Silbers spielen direkte spektralphotometrische Bestimmungsverfahren neben der großen Anzahl gut ausgearbeiteter maßanalytischer Methoden nur eine geringe Rolle. Andererseits läßt die Vielfalt der in der Literatur beschriebenen nephelo-

metrischen und indirekten photometrischen Arbeitsweisen das Bedürfnis nach einem leistungsfähigen optischen Analysenverfahren erkennen. Man kennt aber bislang nur wenige farbige Verbindungen des Silbers, die sich in Wasser oder organischen Lösungsmitteln genügend leicht lösen und deren Lichtabsorption zur selektiven analytischen Bestimmung des Silbers ausgenutzt werden kann. Zwar lasssen sich die Ionen von einwertigem Silber in Gegenwart gewisser Komplex- oder Chelatbildner — z.B. Pyridin, 1,10-Phenanthrolin oder Pyridin-2-carbonsäure — verhältnismäßig leicht oxydieren; die maximale Lichtabsorption der dabei

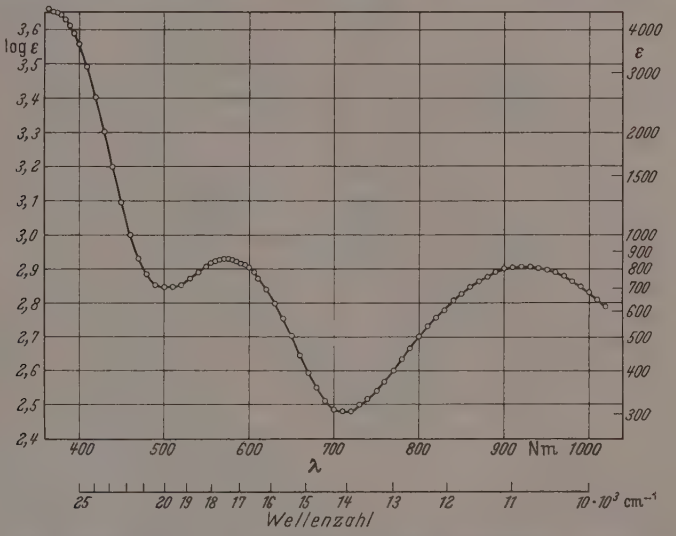


Abb.1. Lichtabsorption des Silber(II)-chelates mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure; Unicam SP 600; d 1,000 cm; p_H 3,0; C_{Ag} 50,0 µg/ml; Messung gegen Wasser

entstehenden, zumeist gelben oder orangefarbigen Silber(II)-komplexe liegt aber am kurzwelligen Ende des sichtbaren Spektrums, also in einem Spektralbereich, in welchem zahlreiche starke Störabsorptionen zu finden sind. Auf wesentlich günstigere Voraussetzungen trifft man beim Silber(II)-chelat mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure, dessen olivgrüne Lösungen man bei der Oxydation von Silbernitratlösungen mit überschüssigem Ammoniumperoxodisulfat in Gegenwart von Pyridin-2,6-dicarbonsäure in schwach saurem, acetatgepuffertem Medium erhält. Diese Verbindung wurde zuerst im Jahre 1957 von Banerjee u. Ray[1] als freie, zweibasische Komplexsäure dargestellt. Diese Autoren haben die gleiche Verbindung auch als orangerote Substanz erhalten; das dunkelgrüne Produkt wird als ein bei niedrigen Temperaturen beständiges Isomeres beschrieben. Im Absorptionsspektrum dieser Verbindung (Abb.1), die

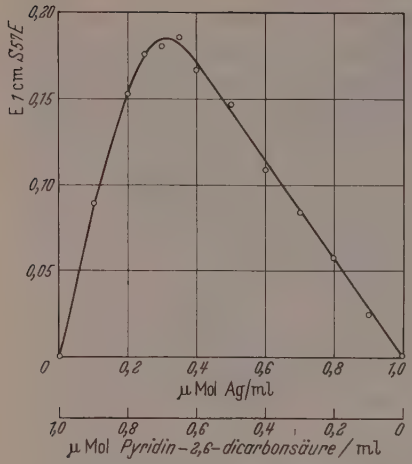


Abb. 2. Jobsche Variationsreihe zur Ermittlung der Komplexzusammensetzung; pH 3,0; Photometer Elko II (Zeiss); Filter S 57 E; *d* 1,001 cm; Messung gegen Wasser

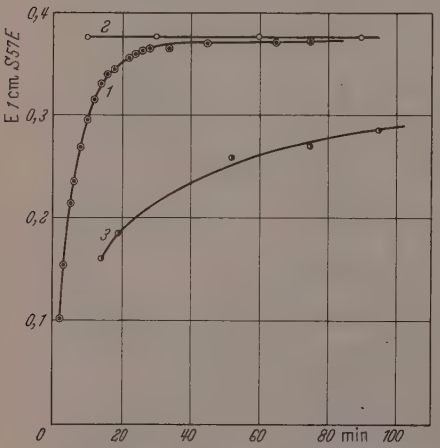


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der Extinktionsmeßwerte von Komplexlösungen, die unter verschiedenen Bedingungen hergestellt wurden. *1* Kalt angesetzte Lösung (20° C); *2* Lösung wurde 15 min lang auf 35° C erwärmt, dann abgekühlt und gemessen; *3* Lösung wurde 5 min lang zum Sieden erhitzt, dann abgekühlt und gemessen. Elko II, Filter S 57 E; *d* 1,001 cm; Messung gegen Wasser

durch ihre analytische Zusammensetzung sowie durch ihren Oxydationswert als ein Komplex des zweiwertigen Silbers ausgewiesen wird, treten bei 572 nm und bei 920 nm 2 Absorptionsmaxima von mittlerer Intensität auf ($\varepsilon_{572} = 841$ [l/Mol · cm]; $\varepsilon_{920} = 809$ [l/Mol · cm]), die zur photometrischen Bestimmung des Silbers im Konzentrationsbereich zwischen 2 und 250 µg Ag/ml benutzt werden können. Kleinere Silbergehalte lassen sich durch photometrische Messungen im Bereich der kurzwelligen Absorptionsflanke erfassen.

Die der Messung zugrunde liegende Verbindung enthält Silber und Pyridin-2,6-dicarbonsäure im molaren Verhältnis 1:2. Dieser aus einer Jobschen Variationsreihe gewonnene Befund (Abb. 2) deckt sich mit den Angaben von BANERJEE u. RAY[1].

Setzt man den Reaktionslösungen Pyridin-2,6-dicarbonsäure und Ammoniumperoxodisulfat in genügendem Überschuß zu, so bildet sich die Verbindung schon bei Raumtemperatur. Der Umsatz wird aber, wie man am zeitlichen Gang der Extinktionswerte erkennen kann (Abb. 3), erst nach längerer Zeit vollständig. Die Reaktion läßt sich indessen durch kurzes Erwärmen der Lösung auf 30 bis 50° C rasch zu Ende führen. Wenn man die Lösungen mehrere Minuten lang zum Sieden erhitzt, anschließend abkühlt und photometriert, dann findet man zunächst viel zu niedrige Extinktionen, die

sich nur langsam wieder dem Endwert nähern. Gut reproduzierbare Extinktionen wurden an Lösungen gemessen, die 10 bis 15 min lang in ein auf 35 bis 45° C temperiertes Wasserbad gestellt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt wurden.

Das Reagens Pyridin-2,6-dicarbonsäure, das in der Form seines in Wasser leicht löslichen Dinatriumsalzes verwendet wird, muß in den Meßlösungen je nach der zu bestimmenden Silbermenge und je nach der Art und Konzentration der begleitenden Kationen in genügend großem Überschuß vorhanden sein, damit das Silber vollständig in das Silber(II)-chelat umgesetzt wird. Im allgemeinen kommt man mit der doppelten bis dreifachen stöchiometrischen Menge aus. In der Abb. 4 ist die Abhängigkeit der Extinktionsmeßwerte von der Reagenskonzentration für Silberkonzentrationen von 5, 50 und 150 μg/ml aufgezeichnet.

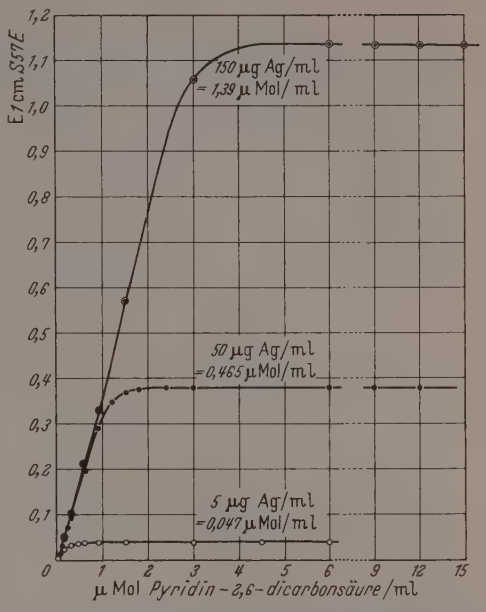


Abb. 4. Abhängigkeit der Extinktionsmeßwerte von der Konzentration der Pyridin-2,6-dicarbonsäure; p_H 3,0; 10 mg $(NH_4)_2S_2O_8$/ml; Elko II, Filter S 57 E; d 1,001 cm; Messung gegen Wasser

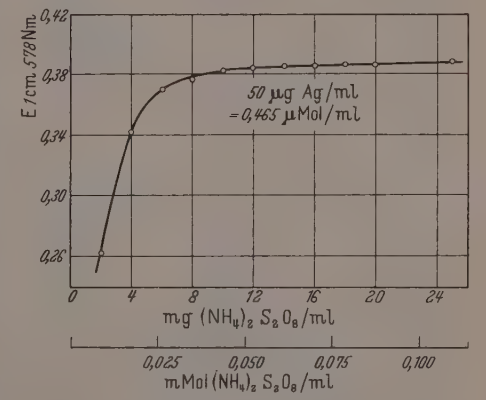


Abb. 5. Abhängigkeit der Extinktionsmeßwerte von der Konzentration des Ammoniumperoxodisulfats; p_H 3,0; Photometer Eppendorf (Netheler u. Hinz, Hamburg); Filter Hg 578 nm; d 1,000 cm; Messung gegen Wasser

Wesentlich stärker als von der Reagenskonzentration hängen die Extinktionsmeßwerte von der Konzentration des Ammoniumperoxodisulfats ab, das zur Oxydation des Silbers verwendet wird. Der Abb. 5 ist zu entnehmen, daß die

Meßwerte erst bei sehr großen Überschüssen von Ammoniumperoxodisulfat konstant und von dessen Konzentration unabhängig werden. Hier liegt zweifellos ein schwacher Punkt des vorgeschlagenen Meßverfahrens; jedoch sind alle bisherigen Versuche, das Silber unter günstigeren Bedingungen zu oxydieren, fehlgeschlagen. Der größte Teil der untersuchten Oxydationsmittel ist gegenüber Silber wirkungslos, darunter Wasserstoffperoxid, Cer(IV)-sulfat, Kaliumpermanganat, Kaliummetaperjodat und Kaliumbromat. Einige andere Substanzen — z. B. Blei(IV)-oxid oder Natriumwismutat — sind zwar als Oxydationsmittel grundsätzlich geeignet, erschweren aber wegen ihrer Schwerlöslichkeit den analytischen Arbeitsgang.

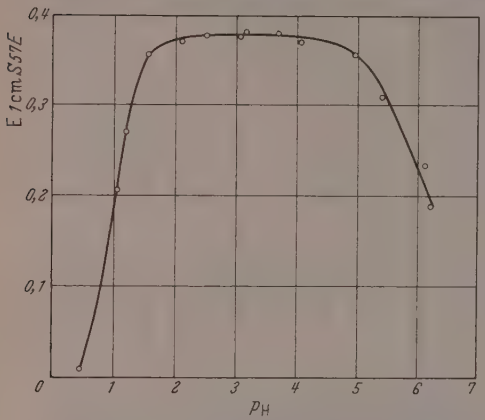


Abb. 6. p_H-Abhängigkeit der Extinktionsmeßwerte; 50 µg Ag/ml; Elko II; Filter S 57 E; d 1,001 cm; Messung gegen Wasser

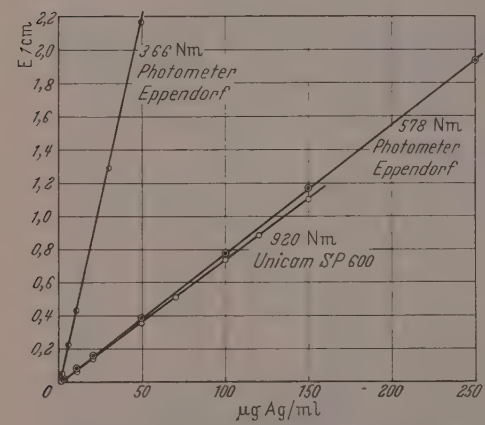


Abb. 7. Eichkurven zur photometrischen Bestimmung kleiner und mittlerer Silbergehalte bei 366, 578 und 920 nm

In stark sauren Lösungen sowie bei p_H-Werten oberhalb des Neutralpunktes bildet sich das graugrüne Silber(II)-chelat nicht. Im p_H-Bereich zwischen 2,5 und 4,0 werden an den Reaktionslösungen konstante Extinktionen gemessen, wie es die Abb. 6 zeigt.

Die Meßwerte von Lösungen, die nach der unten angegebenen Arbeitsvorschrift angesetzt wurden, bleiben mindestens 60 Std lang unverändert. Sie folgen im ganzen untersuchten Konzentrationsbereich zwischen 2,0 und 250 µg Ag/ml dem Beerschen Gesetz, und zwar gilt das für Messungen im Bereich beider Absorptionsmaxima. Dies zeigen die Eichgeraden der Abb. 7.

Auch die Extinktionsmeßwerte auf der kurzwelligen Absorptionsflanke des Silber(II)-chelates erfüllen das Beersche Gesetz (Abb. 7). Wegen der wesentlich höheren Molarextinktion ($\varepsilon_{366} = 4600$ [l/Mol · cm]) lassen sich hier ziemlich kleine Silbergehalte bestimmen. Dieser Empfindlichkeitsvorteil läßt sich indessen wegen der größeren Störanfälligkeit der Extinktiosmessung bei kleinen Wellenlängen nur in beschränktem Umfange ausschöpfen.

In allen untersuchten Spektralbereichen sind die Extinktionsmessungen gut reproduzierbar. Tab. 1 gibt Auskunft über die statistischen Kenngrößen der vorgeschlagenen Meßverfahren.

Tabelle 1. *Statistik der Eichkurven*

Arbeitsbedingungen wie in der Arbeitsvorschrift

C_{Ag} (μg/ml)	Anzahl N der Messungen	Mittelwert E_N der Extinktion	Standardabweichung S_N	Varianz $V_N = 100 \cdot S_N/\bar{E}_N$ %
A) Photometer Eppendorf; Hg-Lampe; Filter Hg 578 nm; $d = 1{,}000$ cm; Messung gegen Wasser				
2,0	10	$0{,}014_8$	$0{,}0004_6$	3,1
10,0	10	$0{,}075_9$	$0{,}0003_2$	0,42
20,0	10	$0{,}152_7$	0,0010	0,70
50,0	10	$0{,}385_4$	0,0012	0,31
100,0	10	$0{,}772_2$	0,0043	0,56
150,0	10	1,166	0,0021	0,19
250,0	5	1,931	0,0038	0,19
B) Photometer Elko II; Glühlampe; Filter S 57 E; $d = 1{,}005$ cm; Messung gegen Wasser				
20,0	10	$0{,}149_7$	0,0009	0,62
50,0	10	$0{,}381_3$	0,0007	0,23
150,0	10	$1{,}151_0$	0,0016	0,14
C) Photometer Eppendorf; Hg-Lampe; Filter Hg 366 nm; $d = 1{,}000$ cm; Messung gegen Wasser				
0,0	5	$0{,}009_6$	$0{,}0005_5$	5,7
1,0	5	$0{,}049_2$	$0{,}0004_5$	0,91
5,0	5	$0{,}224_2$	$0{,}0008_4$	0,87
10,0	5	$0{,}433_2$	0,0013	0,30
30,0	5	$1{,}287_2$	0,0013	0,10
50,0	5	2,164	0,0025	0,11
D) Spektralphotometer Unicam SP 600; $\lambda = 920$ nm; $d = 1{,}000$ cm; Messung gegen Wasser				
10,0	5	$0{,}071_4$	0,0013	1,9
50,0	5	$0{,}370_3$	0,0016	0,44
100,0	5	$0{,}748_0$	5 übereinstimmende Werte	
150,0	5	1,086	0,0055	0,50

Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist derjenigen von volumetrischen, routinemäßigen Bestimmungen ebenbürtig. In Tab. 2 sind die nach verschiedenen Methoden an reinen Silberlösungen gemessenen Varianzen einander gegenübergestellt.

Tabelle 2. *Vergleich der Reproduzierbarkeiten*

Silbermenge (mg)	Methode	Anzahl der Messungen	Varianz (%)
5	volumetrisch mit KJ; potentiometr. Endpunktsanzeige	10	0,22
5	photometrisch Eppendorf, Hg 578 nm	10	0,31
5	Eppendorf, Hg 366 nm	10	0,11
10	volumetrisch mit NH_4SCN nach VOLHARD	10	0,35
20	volumetrisch mit NH_4SCN nach VOLHARD	10	0,19
15	photometrisch Eppendorf, Hg 578 nm	10	0,19
25	photometrisch Eppendorf, Hg 578 nm	5	0,19

Gegenüber maßanalytischen Bestimmungsverfahren und gegenüber anderen direkten oder indirekten photometrischen Verfahren zeichnet sich die hier beschriebene Arbeitsweise durch eine verhältnismäßig große Selektivität aus. Zahlreiche Kationen, darunter die zur analytischen Salzsäuregruppe gehörigen Elemente Blei und Quecksilber, stören die Bestimmung des Silbers nicht, außer bei sehr großen Überschüssen. Dies geht aus Tab. 3 hervor, in welcher der Einfluß wechselnder Mengen von Nickel, Kobalt, Zink, Cadmium, Quecksilber, Blei, Thallium und Wismut auf die Silberbestimmung dargestellt ist. Diese Tabelle enthält die Ergebnisse von Einzelmessungen. Abweichungen der Analysenwerte von den Sollwerten liegen in den meisten Fällen innerhalb der Verfahrensstreuung. Erhebliche systematische Abweichungen werden durch die Ionen von Kobalt und Nickel hervorgerufen. Kobalt stört vor allem die Messung bei 578 nm; die Abweichungen sind der Kobaltkonzentration proportional. Nickel verursacht größere Abweichungen im Bereich der langwelligen Absorptionsbande. Die Messungen werden durch Halogenidionen beeinträchtigt. Es ist nicht gelungen, Halogenidionen durch Zusatz von Quecksilber(II)-nitrat zu maskieren. Ein solcher Zusatz von Quecksilber(II)-ionen verhindert zwar die Ausfällung von Silberchlorid in Gegenwart von Chloridionen. Die Extinktionsmeßwerte liegen aber — außer bei sehr kleinen Chloridkonzentrationen ($< 2\ \mu g/ml$) — deutlich zu niedrig. Thallium(I)-ionen verzögern die vollständige Ausbildung des farbigen Silber(II)-chelates.

Tabelle 3. *Der Einfluß von Fremdionen auf die photometrische Bestimmung des Silbers mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure*

I. Vorlage: 50,0 μg Ag/ml Messung mit $d = 1{,}000$ cm gegen Wasser bei 578 nm (Photometer Eppendorf) und bei 920 nm (Unicam SP 600)

Die Fremdionen wurden als Nitrate, Sulfate oder Acetate zugesetzt

Zusatz		578 nm		920 nm	
Art	Konzentration (μg/ml)	gef. C_{Ag} (μg/ml)	Abweichung (%)	gef. C_{Ag} (μg/ml)	Abweichung (%)
Ni^{2+}	5	50,9	+1,8	50,4	+0,8
Ni^{2+}	10	50,6	+1,2	51,7	+3,4
Ni^{2+}	25	50,5	+1,0	52,0	+4,0
Ni^{2+}	50	51,0	+2,0	53,2	+6,4
Ni^{2+}	100	51,7	+3,4	56,2	+12,0
Co^{2+}	25	58,2	+16,4	51,2	+2,4
Co^{2+}	50	66,9	+34	51,5	+3,0
Co^{2+}	100	83,3	+67	51,7	+3,4
Co^{2+}	200	116,0	+132	52,0	+4,0
Cu^{2+}	500 a)	50,8	+1,6	81,0	+62
Zn^{2+}	25	50,0	0	49,9	−0,2
Zn^{2+}	50	50,1	+0,2	49,6	−0,8
Zn^{2+}	100	50,1	+0,2	49,9	−0,2
Zn^{2+}	200	50,6	+1,2	50,3	+0,6
Cd^{2+}	25	49,8	−0,4	49,7	−0,6
Cd^{2+}	50	49,8	−0,4	49,7	−0,6
Cd^{2+}	100	49,8	−0,4	49,9	−0,2
Cd^{2+}	200	50,3	+0,6	49,9	−0,2
Hg^{2+}	25	49,8	−0,4	50,0	0
Hg^{2+}	50	49,8	−0,4	49,7	−0,6
Hg^{2+}	100	49,8	−0,4	49,9	−0,2
Hg^{2+}	200	50,4	+0,8	49,9	−0,2
Pb^{2+}	25	49,8	−0,4	49,7	−0,6
Pb^{2+}	50	50,2	+0,4	50,0	0
Pb^{2+}	100	50,5	+1,0	50,1	+0,2
Pb^{2+}	200	47,9	−4,2	47,6	−4,8
Tl^{+}	25	50,1	+0,2	49,9	−0,2
Tl^{+}	50	50,3	+0,6	50,3	+0,6
Tl^{+}	100	50,4	+0,8	50,1	+0,2
Tl^{+}	200	50,3	+0,6	50,0	0
Bi^{3+}	25	50,5	+1,0	49,7	−0,6
Bi^{3+}	50	50,1	+0,2	48,1	−3,8
Bi^{3+}	100	49,3	−1,4	49,1	−1,8
Bi^{3+}	200 a)	50,0	0	49,6	−0,8

Schlußbemerkungen. Die nach der unten angegebenen Vorschrift angesetzten Reaktionslösungen sind vollkommen beständig. Sofern die Silberkonzentration hoch ist, scheiden sie beim Eindunsten an der Luft das Silber(II)-chelat in schwarzen, im durchscheinenden Licht olivgrünen Kristallen aus. In keinem Falle wurde die von Banerjee u. Ray beschriebene orangerote Modifikation des Chelates beobachtet. Bei der

Tabelle 3 (Fortsetzung)

II. Vorlage: 5,00 µg Ag/ml

Messung mit d = 1,000 cm gegen Wasser bei 366 nm (Photometer Eppendorf)

Art	Konzentration (µg/ml)	gef. C_{Ag} (µg/ml)	Abweichung (%)	Art	Konzentration (µg/ml)	gef. C_{Ag} (µg/ml)	Abweichung (%)
Ni^{2+}	5	5,23	+4,6	Cd^{2+}	200	4,91	−1,8
Ni^{2+}	10	5,32	+6,4	Hg^{2+}	25	5,00	0
Ni^{2+}	25	5,76	+15	Hg^{2+}	50	5,00	0
Ni^{2+}	50	6,48	+30	Hg^{2+}	100	5,00	0
Ni^{2+}	100	7,99	+60	Hg^{2+}	200	5,05	+1,0
Co^{2+}	25	6,76	+35	Tl^{+}	25	4,91	−1,8
Co^{2+}	50	8,54	+71	Tl^{+}	50	4,98	−0,4
Co^{2+}	100	9,49	+90	Tl^{+}	100	4,63	−7,4
Co^{2+}	200	33,5	+570	Tl^{+} b)	100	5,02	+0,4
Zn^{2+}	25	5,00	0	Tl^{+}	200	0	−100
Zn^{2+}	50	5,00	0	Tl^{+} b)	200	4,96	−0,8
Zn^{2+}	100	5,09	+1,8	Bi^{3+}	25	5,00	0
Zn^{2+}	200	4,98	−0,4	Bi^{3+}	50	5,02	+0,4
Cd^{2+}	25	4,91	−1,8	Bi^{3+}	100	5.02	+0,4
Cd^{2+}	50	4,91	−1,8	Bi^{3+}	200	4,86	−2,8
Cd^{2+}	100	4,91	−1,8				

a) Reagenskonzentration: 5 mg/ml; b) Reaktionsdauer: 30 min bei 30° C

analogen Reaktion des Silbers mit Pyridin-2,4,6-tricarbonsäure erhält man zwar auch grüne Lösungen; diese Lösungen scheiden aber schon nach kurzem Stehen orangefarbige Kristalle ab. Gelbe, braune oder orange Farbtöne scheinen alle jene Silber(II)-verbindungen zu charakterisieren, in denen das Silber vierfach koordiniert ist und deren Liganden aromatisch gebundene Stickstoffatome enthalten. Die grüne Farbe des hier beschriebenen Chelates läßt sich nicht in dieses Schema einordnen. Sie ist möglicherweise auf eine sechsfache Koordination des Silbers zurückzuführen. Eine solche Koordination mit octaedrischer Anordnung der Haftatome würde durch die Struktur der Pyridin-2,6-dicarbonsäure begünstigt. Bisher sind allerdings keine Komplexverbindungen mit sechsfach koordiniertem Silber bekanntgeworden.

Arbeitsvorschrift. Die halogenidfreie Probenlösung mit einem Silbergehalt von höchstens 25 mg wird annähernd neutralisiert und in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt. Dann versetzt man sie mit 10 ml einer Pufferlösung von p_H 3, ferner mit 5 ml einer 5%igen, mit Natriumhydroxid neutralisierten Lösung von Pyridin-2,6-dicarbonsäure und 10 ml einer 10%igen Lösung von Ammoniumperoxodisulfat. Dann stellt man den Meßkolben in ein auf 35—40° C temperiertes Wasserbad. Nach etwa 15 min kühlt man die Lösung auf Raumtemperatur ab, verdünnt sie mit Wasser bis zur Marke und photometriert je nach dem Silbergehalt und nach der Art und Konzentration der begleitenden Elemente im Bereich einer der drei Absorptionsbanden. — Zur Herstellung der Pufferlösung löst man 3 g Natriumacetat und 118 ml Eisessig mit Wasser zu 1 l.

Zusammenfassung

Einwertiges Silber läßt sich in Gegenwart von Pyridin-2,6-dicarbonsäure durch Oxydation mit Ammoniumperoxodisulfat in das anionische Bis-(pyridin-2,6-dicarboxylato)-silber(II)-chelat überführen. Die olivgrünen, in schwach saurem Medium beständigen Lösungen dieses Chelates werden zur photometrischen Bestimmung kleiner und mittlerer Silberkonzentrationen benutzt. Die Bestimmung läßt sich auch in Gegenwart von Quecksilber, Blei, Zink, Cadmium, Kupfer, Wismut und Thallium durchführen.

Ich danke Fräulein Annette Schendekehl für ihre sorgfältige Mitarbeit bei den Experimenten.

Literatur

[1] Banerjee, B., u. P. Ray: J. Indian chem. Soc. **34**, 207 (1957).

Dr. Heinrich Hartkamp, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstraße 186

Aus dem Physiologisch-Chemischen Institut der Freien Universität Berlin

Ein Diagramm zur Ermittlung von R_f-Werten bei Mehrfach-Papierchromatographie

Von

H. P. Lenk

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 3. Juli 1961)

Bei Arbeiten über den Abbau von Chitin (Lenk, Wenzel u. Schütte[3]) und über die Darstellung von oligomeren Glucosaminen und Acetylglucosaminen (Lenk, Wenzel u. Schütte[4]; Wenzel, Lenk u. Schütte[6]) wandten wir zur Trennung der erhaltenen Produkte die Mehrfach-Papierchromatographie an. Bei dieser Methode werden die Chromatogramme nach dem ersten Lauf getrocknet und dann erneut einer zweiten Entwicklung mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch in der gleichen Laufrichtung unterworfen (Hais u. Macek[1]). Dieses Verfahren kann noch mehrmals wiederholt werden. Dabei ziehen sich Flecken mit niedrigen und dicht beieinander liegenden R_f-Werten weiter auseinander*. Gegenüber der Durchlaufchromatographie hat die Methode folgende Vorteile: 1. Die Substanzflecke verkürzen sich bei mehrmaligem

* Auch bei der Dünnschichtchromatographie wurde die mehrfache Entwicklung angewandt. So konnte Schmialek[5] auf diese Weise gewisse höhermolekulare Alkohole trennen. Das war bei einmaligem Lauf nicht gelungen.

Entwickeln, so daß schon dadurch eine bessere Trennung möglich ist. 2. Wenn gleichzeitig Substanzen mit höheren R_f-Werten zugegen sind, können diese nicht aus dem Papier ausfließen. Sie rücken nur immer mehr zur Front. Das Schema (Abb. 1) soll das veranschaulichen. Es zeigt das Verhalten von 5 Substanzen mit den R_f-Werten 0,16, 0,20, 0,26, 0,60 und 0,70 bei 1- bis 4facher Entwicklung. Die Fleckenverkürzung blieb dabei unberücksichtigt.

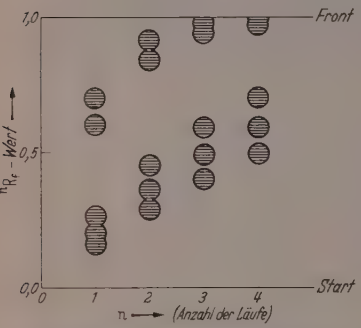


Abb. 1. Schema zur Veranschaulichung des Verhaltens von Substanzen bei Mehrfachchromatographie (^nR_f-Wert = R_f-Wert nach n-maligem Laufen)

Beim praktischen Arbeiten taucht nun oft die Frage auf, wie oft man ein Chromatogramm laufen lassen soll, um eine optimale Trennung zu erreichen. Will man in dem obigen Beispiel nur die 3 Substanzen mit den niedrigen R_f-Werten trennen, so müßte man 3 bis 4mal laufen lassen. Legt man aber Wert darauf, daß alle 5 Substanzen getrennt werden, so kommt nur eine 2malige Entwicklung in Frage.

R_f-Werte nach mehrmaligem Laufen wurden ^nR_f-Werte genannt, wobei n die Anzahl der Läufe bedeutet. Wie sich leicht ableiten läßt, kann man aus den erhaltenen ^nR_f-Werten die R_f-Werte nach

$$R_f = 1 - \sqrt[n]{^nR_f - 1} \qquad (1)$$

berechnen (Lenk u. Mitarb.[4]). Andererseits lassen sich aus den bekannten R_f-Werten nach

$$^nR_f = 1 - (1 - R_f)^n \qquad (2)$$

die ^nR_f-Werte ermitteln, die sich nach n-maligem Laufen ergeben (Jeanes, Wise u. Dimler[2]). Um nun nicht jedesmal alle benötigten Werte ausrechnen zu müssen, ist in Abb. 2 die Abhängigkeit der ^nR_f-Werte von der Zahl der Läufe graphisch dargestellt. Bei gegebenen R_f-Werten kann man also sofort ablesen, bei welcher Laufzeit eine optimale Trennung der betreffenden Substanzen möglich ist. Ebenso ist ersichtlich, ob sich noch eine Verbesserung der Trennung nach einer Mehrfachchromatographie erreichen läßt und wie oft man gegebenenfalls noch laufen lassen muß.

Zusammenfassung

Es wird ein Diagramm angegeben, aus dem sich das Verhalten von R_f-Werten bei mehrfacher Entwicklung in der gleichen Laufrichtung mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch direkt ablesen läßt.

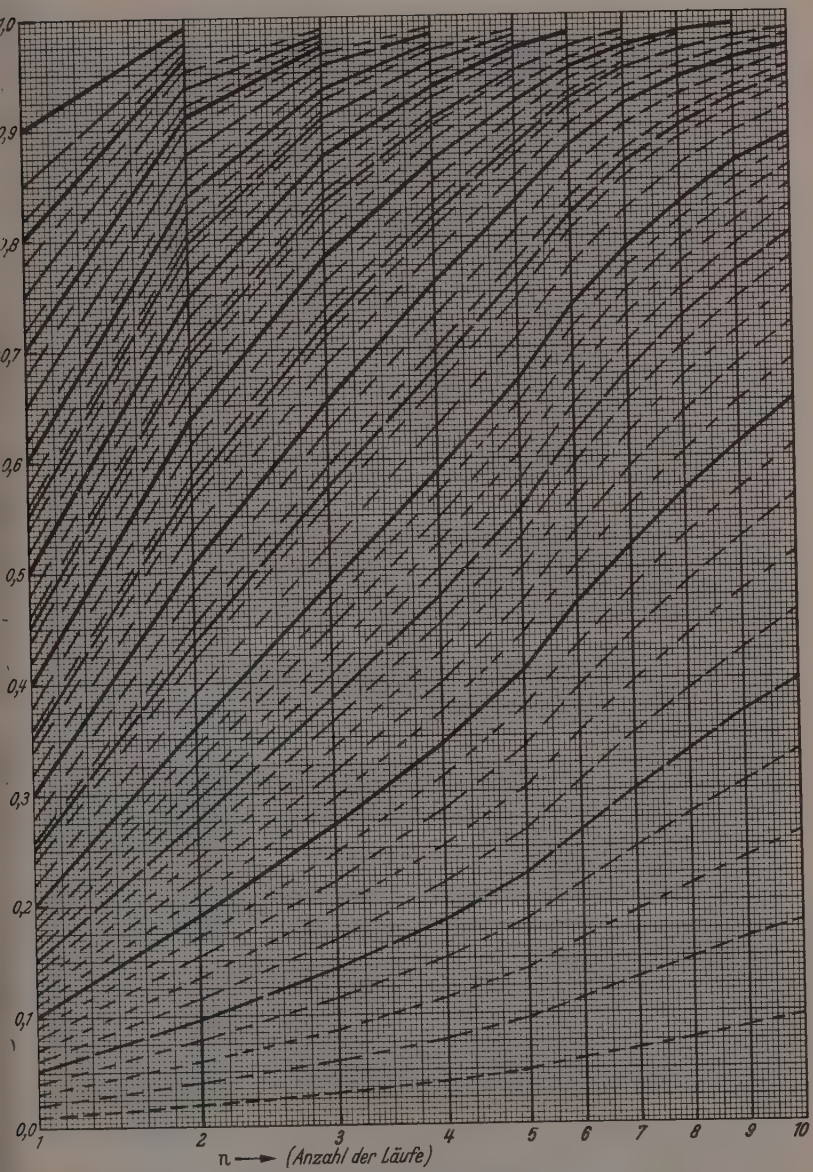


Abb. 2. Diagramm für ${}^{n}R_f$-Werte bei Mehrfachchromatographie. (${}^{n}R_f$-Wert = R_f-Wert nach n-maligem Laufen)

Literatur

[1] HAIS, I. M., u. K. MACEK: Handb. Papierchromatogr., VEB G. Fischer, Jena, Bd. I (1958), S. 127 u. 138. — [2] JEANES, A., C. S. WISE u. R. J. DIMLER: Analyt. Chemistry **23**, 415 (1951); vgl. diese Z. **136**, 142 (1952). — [3] LENK, H. P., M. WENZEL u. E. SCHÜTTE: Chem. Ber., im Druck. — [4] LENK, H. P., M. WENZEL u. E. SCHÜTTE: Naturwissenschaften **47**, 516 (1960). — [5] SCHMIALEK, P.: persönl. Mitteilung. — [6] WENZEL, M., H. P. LENK u. E. SCHÜTTE: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem., im Druck.

Dr. Dr. H. P. LENK, Physiologisch-chemisches Institut
der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem, Lentzeallee 75

St. Paul's C. M. College and City College, Calcutta-9 (India)

Gravimetric Determination of Beryllium with Acetoacetanilide

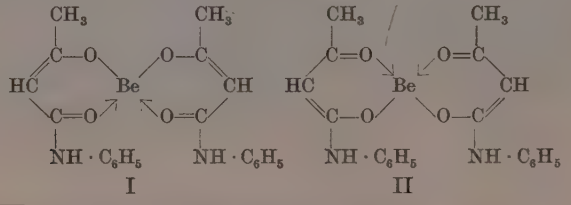
By

JYOTIRMOY DAS and SIDDHESWAR BANERJEE*

(Received July 7, 1961)

Until very recently there has been no organic precipitating agent for beryllium, which gives a precipitate of definite composition, so that the precipitate can be dried and weighed. Only recently N-Benzoyl-phenylhydroxylamine[2] has been used as a precipitant for Be^{2+}. It is well known that in aquous solution Be^{2+} forms none or very weak complexes with ligands containing nitrogen atom as electron donor. Interactions of Be^{2+} ion with versatile chelating agents like 8-quinolinol and ethylenediamine tetraacetic acid are either nil or very feeble. On the other hand, chelating agents containing oxygen atom as electron donor form stable chelates with Be^{2+} ion. These facts lead the authors to search an organic reagent for Be^{2+} in the organic chelating agents containing oxygen atom as electron donor.

β-Diketones are known to form chelates with Be^{2+} ion. Acetoacetanilide, $CH_3COCH_2CONHC_6H_5$, has the reactive group of acetoacetic acid and forms a compound with Be^{2+} having the composition $Be(C_{10}H_{10}O_2N)_2$ and probably any of the following structures:



I II

* Present address: Geological Survey of India, Calcutta.

It is highly probable that the actual structure is a resonating form between I and II. There is another probability that the co-ordination takes place through the nitrogen atom; but the fact that beryllium is reluctant to co-ordinate with nitrogen rules out that possibility.

Be^{2+} ion is precipitated quantitatively by acetoacetanilide at p_H 5.5 and above. At very high p_H values the precipitate dissolves again as beryllate. The precipitate is fairly soluble in hot water, but the solubility at room temperature (25°C) is sufficiently low, so that the precipitate can be washed with water at room temperature without any appreciable loss. The precipitate is dense, crystalline and can be dried at 110°C for weighing.

Be^{2+} has been separated from Al^{3+} and Fe^{3+} using EDTA (disodium dihydrogen ethylenediamine tetraacetate) as masking agent and precipitating Be^{2+} as beryllium hydroxide[4], beryllium ammonium phosphate[3] or as beryllium ammonium arsenate[1]. It has been found that Be^{2+} can be precipitated with acetoacetanilide in presence of EDTA and can be separated from many other ions. This method has been used successfully for the analysis of beryl.

Experimental

Reagents and Chemicals. 1. Beryllium Nitrate Stock Solution. Beryllium hydroxide was precipitated from a solution of beryllium nitrate (Schering, Kahlbaum) in presence of EDTA, washed, dissolved in nitric acid and diluted. The strength was determined gravimetrically as BeO.

2. Acetoacetanilide Solution. Commercially available chemically pure acetoacetanilide was used. 5 g of acetoacetanilide were dissolved in 15—20 ml ethanol and diluted to 100 ml with water. The solution keeps for about a week except some reagent may crystallise out.

3. All other reagents were of A. R. grade.

Completeness of Precipitation. An aliquot of beryllium nitrate stock solution was taken in a beaker, diluted to about 150 ml and 15 ml of acetoacetanilide solution were added. It was heated to 50—60°C and 3 N ammonium hydroxide was added dropwise with vigorous stirring until slight permanent precipitate remained. 1 N ammonium hydroxide was added dropwise with vigorous stirring till the precipitation was complete. It was allowed to stand for an hour with occasional stirring, filtered, washed with water, ignited and weighed as BeO.

Table 1

BeO taken mg	BeO found mg	Error mg
7.6	7.5	— 0.1
7.6	7.5	— 0.1
11.4	11.3	— 0.1
11.4	11.4	0

The results are given in Table 1 which shows that the precipitation was complete.

Composition of the Precipitate. Aliquots of beryllium nitrate stock solution were taken and beryllium was precipitated in the same way as described previously. The precipitate was collected, washed and dried at 110°C. The precipitate was analysed for nitrogen by Kjeldahl's method and for residue on ignition.

Residue on ignition: found 6.85%, 6.83%.
Calculated for Be $(C_{10}H_{10}O_2N)_2$ 6.92%.
Nitrogen: found 7.70%, 7.73%.
Calculated for Be $(C_{10}H_{10}O_2N)_2$ 7.75%.

Influence of p_H. Aliquots of beryllium nitrate stock solution were taken and diluted to 150 ml with about 15 ml of acetoacetanilide solution. The solutions were warmed to about 50—60°C and 3 N ammonium hydroxide solution was added dropwise with vigorous stirring until there was slight permanent precipitate. Varying amounts of 1 N ammonium hydroxide were added dropwise with vigorous stirring and the solutions were allowed to stand for one hour after which they were filtered, washed with water (20°C) dried at 110°C and weighed. The p_H of the corresponding filtrates were determined with a "Cambridge" Bench Model p_H meter.

The results are given in Table 2 which shows that the precipitation is complete above p_H 5.5.

The effect of presence of EDTA on the p_H of complete precipitation was studied in the same way with about 1 g of EDTA added in each case. The results are also incorporated in Table 2. It shows that p_H

Table 2

Be taken mg	p_H	Disodium-EDTA added g	Weight of precitate g	Be found mg
3.16	4.80	—	0.0925	2.31
3.16	5.03	—	0.1086	2.71
3.16	5.42	—	0.1247	3.11
3.16	6.50	—	0.1256	3.13
3.16	7.40	—	0.1266	3.16
3.16	8.02	—	0.1257	3.13
3.16	8.84	—	0.1222	3.05
3.16	6.53	1.0	0.0626	1.56
3.16	7.42	1.0	0.1192	2.97
3.16	8.18	1.0	0.1246	3.11
3.16	8.41	1.0	0.1272	3.17
3.16	8.86	1.0	0.1257	3.13
3.12	8.10	0.5	0.1243	3.10
1.53	8.20	0.5	0.0585	1.46
0.31	8.22	0.5	0.0123	0.31

necessary for complete precipitation rose to about 8.0 in presence of EDTA. It was further observed that the presence of EDTA greatly improved the texture of the precipitate, making it denser and easier to filter and wash.

Influence of Concentration of Reagent. After establishing the p_H of complete precipitation, experiments were carried out with varying amounts of acetoacetanilide solution to study the effect of concentration of acetoacetanilide on the precipitation of beryllium. It was observed that a minimum concentration of acetoacetanilide is necessary irrespective of the amount of beryllium present. This minimum is about 0.5% (w/v) of acetoacetanilide.

Determination of Beryllium. Aliquots of beryllium nitrate stock solution were taken in a beaker, required amount of acetoacetanilide solution added and diluted to 150 ml. The solution was heated to about 50—60°C. Ammonium hy-

droxide (3N) was then added dropwise with vigorous stirring till there was a faint permanent precipitate. 1 N Ammonium hydroxide was then added till the precipitation was complete. The p_H of the solution can be adjusted either by adding a few drops of methyl red to the solution or by means of p_H papers. Vigorous stirring is necessary during and after the addition of ammonium hydroxide. The solution was allowed to stand till it cools to room temperature (25° C) or preferably below 20° C. The precipitate was filtered, washed with water, dried at 110° C and weighed.

The results are given in Table 3.

Table 3

Be taken mg	Weight of precipitate g	Be found mg	Error mg
3.06	0.1188	2.96	— 0.10
3.12	0.1243	3.10	— 0.02
1.53	0.0593	1.48	— 0.05
0.61	0.0241	0.60	— 0.01
0.61	0.0240	0.60	— 0.01

Separation of Beryllium from Diverse Ions. Aliquots of the beryllium nitrate stock solution were mixed with required amounts of acetoacetanilide, diverse ion solution and 1 g EDTA. Then the beryllium was precipitated and weighed in the same manner excepting that the p_H was raised to 8.0 (faint pink to phenolphthalein).

The results are given in Table 4.

Table 4
Be taken: 3.12 mg

Foreign ion mg	Weight of precipitate g	Be found mg	Error mg
Al^{3+} 5	0.1224	3.05	— 0.07
Al^{3+} 5	0.1211	3.02	— 0.10
Al^{3+} 10	0.1207	3.01	— 0.11
Al^{3+} 25	0.1223	3.05	— 0.07
Al^{3+} 50	0.1216	3.03	— 0.09
Al^{3+} 50	0.1224	3.05	— 0.07
Fe^{3+} 5	0.1231	3.07	— 0.05
Fe^{3+} 5	0.1225	3.05	— 0.07
Fe^{3+} 10	0.1236	3.08	— 0.04
Fe^{3+} 10	0.1219	3.04	— 0.08
Fe^{3+} 25	0.1236	3.08	— 0.04
Fe^{3+} 50	0.1250	3.12	0
Fe^{3+} 5			
Al^{3+} 5	0.1244	3.10	— 0.02
Fe^{3} 5	0.1234	3.08	— 0.04
Al^{3+} 5			
Fe^{3+} 10	0.1243	3.10	— 0.02
Al^{3+} 10			
Fe^{3+} 15			
Al^{3+} 15	0.1236	3.08	— 0.04
Fe^{3+} 25	0.1247	3.11	— 0.01
Al^{3+} 25			

Determination of Beryllium Content of Beryl. About 50—100 mg of finely powdered beryl was fused with 2—3 g sodium carbonate in a platinum crucible and kept in molten condition for about fifteen minutes. The melt was taken up with water, boiled, filtered and washed several times with hot water. The residue was taken up with hydrochloric acid and evaporated to dryness with addition of 2—3 ml of perchloric acid. The mass was taken up with 3—4 N hydrochloric acid, boiled, filtered and washed with hot water. The residue was ignited in a platinum crucible and treated with 5 ml hydrofluoric acid and two drops of sulphuric acid. The mixture was evaporated to dryness, ignited and fused with a little potassium bisulphate. The bisulphate melt was dissolved in water and added to the main filtrate. The beryllium content of the solution was determined according to the procedure described under the separation of beryllium from diverse ions.

Table 5

	BeO found by standard methods %	BeO found by given method %
Beryl No. 1	12.69	12.64, 12.60
Beryl No. 2	12.60	12.54, 12.52

The results are given in Table 5.

Summary

An organic reagent viz. acetoacetanilide has been found out which precipitates beryllium quantitiatively above p_H 5.5. The complex, $Be(C_{12}H_{10}O_2N)_2$, containing 2.49% Be can be weighed directly after drying. Beryllium can be precipitated from solutions containing aluminium and iron by masking these foreign elements with EDTA. A method has also been described for the determination of beryllium content in beryl.

Zusammenfassung

Beryllium kann oberhalb p_H 5,5 mit Acetoacetanilid quantitativ gefällt werden. Der gebildete Komplex, $Be(C_{10}H_{10}O_2N)_2$, der 2,49% Be enthält, kann gleich nach dem Trocknen gewogen werden. Die Gegenwart von Aluminium und Eisen stört nicht, wenn ÄDTA als Maskierungsmittel zugegeben wird. Die Bestimmung von Beryllium in Beryll wird ebenfalls beschrieben.

Acknowledgement. Sincerest thanks are due to Prof. S. C. Shome of Presidency College, Calcutta and Principal C. S. Shaw of St. Paul's C. M. College, Calcutta, for their kind interest in the work.

References

[1] Banerjee, S.: Dissertation, Calcutta University, 1956. — [2] Das, J., and S. C. Shome: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **24**, 37 (1961). — [3] Huré, J., M. Kremer and F. Le Berquier: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 37 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **140**, 372 (1953). — [4] Přibil, R., and J. Mucharsky: Collect. czechoslov. chem. Commun. **15**, 132 (1950).

Jyotirmoy Das, M. Sc., Dept. of Chemistry, St. Paul's C. M. College, Amherst Street Calcutta-9 (India)

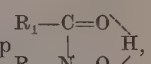
Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Jadavpur University, Calcutta (India)

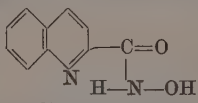
Determination of Niobium and Tantalum with Quinaldinohydroxamic Acid

By

A. K. Majumdar and Bijoli K. Pal

(Received July 17, 1961)

The hydroxylamine derivatives, having the reactive group  , have recently been found[2–4,6] useful as reagents for the estimation and separation of niobium and tantalum. N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamine (I) separates niobium from tantalum and from other common ions, excepting titanium, zirconium, molybdate and vanadate, at a p_H of 3.5 to 6.5, and from a 10% sulphuric acid (v/v) solution it precipitates[5] both the elements along with titanium, zirconium, molybdate, vanadate and tungstate leaving all other ions in solutions. Benzohydroxamic acid(II) and phenylacetyl-hydroxamic acid(III), which form soluble complexes with niobium and tantalum in presence of a tartrate and a citrate, precipitate tantalum completely from an oxalate solution with which the element forms a less stable complex. The p_H region for the complete precipitation of tantalum with (II) is 4.0 to 6.4 and that with (III) is 4.5 to 8.0. The details of the procedure will be described in a separate paper. Thus these two derivatives can be classified along with (I) as reagents effective for the separation of niobium and tantalum from each other.

Quinaldinohydroxamic acid,  , produces at a p_H over 5.0 and in ammoniacal medium yellow precipitates with both niobium and tantalum in presence of a tartrate, citrate, oxalate and EDTA. The p_H range for their complete precipitation being almost the same, their separation from each other is not possible.

Precipitation of niobium and tantalum from tartrate and oxalate solutions begins to appear at a p_H of about 3.8 and is complete at and above p_H 5.0; from a citrate solution, the p_H of incipient precipitation is 5.0 and that of complete precipitation is over p_H 6.8. Even in ammoniacal solution, the precipitation is found to be quantitative. The precipitates thus formed are somewhat colloidal in nature in the cold but on continued digestion on hot water-bath become granular though they show signs of increased solubility. If, however, the precipitation is done in

presence of ammonium chloride, which helps towards its complete coagulation, and later allowed to settle on an icebath for 1—2 hours, the solubility is negligible. In the p_H region of 6 to 9 the coagulation is comparatively rapid. In presence of tartaric acid and EDTA and at a higher p_H, the earth-acid elements can be separated from a large number of ions excluding titanium, zirconium and phosphate.

Experimental

All the chemicals and the standard oxalate, tartrate, citrate and EDTA (disodium salt) solutions of niobium and tantalum were the same as reported in earlier papers[2-6].

Reagent. The reagent was prepared from quinaldinic acid according to the method as suggested by Dutta[1] and a 0.5% aqueous solution of the reagent (m.p. 205—206°C) was used as a precipitant.

Washwater. A solution of 0.1 g of the reagent in 100 ml of cold water containing 1 g of ammonium chloride was prepared and its p_H was adjusted to a value higher than 5.0, preferably slightly ammoniacal.

Apparatus. p_H measurements were carried out in a Cambridge p_H indicator.

Table 1. *Effect of p_H*

p_H	Nb_2O_5 (taken) mg	Nb_2O_5 (found) mg	Ta_2O_5 (taken) mg	Ta_2O_5 (found) mg
3.0	7.4			
3.5	7.4	6.2		
4.0	7.4	6.8		
4.5	7.4	7.2	4.2	0.5
5.0	7.4	7.4	4.2	4.0
5.5	7.4	7.4	4.2	4.2
6.0	7.4	7.4	4.2	4.2
6.5	7.4	7.4	4.2	4.2
7.0	7.4	7.4	4.2	4.2
7.5	7.4	7.3	4.2	4.2
8 to 9*	7.4	7.4	4.2	4.2

* distinctly ammoniacal.

Effect of p_H. After the addition of 4—5 g of ammonium chloride to an aliquot portion of a standard solution of niobium or tantalum diluted to 150 ml, the p_H of the solution was adjusted to a desired value by dilute sulphuric acid, dilute ammonia, or by a 20% ammonium acetate solution. It was then warmed on an waterbath to about 50—60°C and mixed with stirring with an excess of the reagent, the precipitate was next allowed to settle for 1—2 hours in an icebath for its complete coagulation, then filtered carefully through a filter paper with paper pulp pad, washed with cold washwater till free from sulphate, dried, ignited to about 800°C and weighed as pentoxide (cf. Table 1).

Effect of Various Ions. Although this reagent does not permit the separation of the earth acids from each other, by simple p_H adjustments, it allows their separation from other ions according to the procedure stated above when such was carried out in slightly ammoniacal solution containing tartaric acid and an excess of EDTA, the latter forming soluble complexes with the majority of the ions. Titanium, zirconium and phosphate were found to interfere (cf. Table 2).

Composition of the Niobium Complex. The niobium complex after precipitation according to the procedure already described was filtered

through a No. 4 gooch crucible and washed with ice cold water and dried at 110°C. The niobium content of the dried sample was determined by simply igniting a weighed portion to pentoxide; the nitrogen content was evaluated by Dumas method. The composition thus was found to accord with the formula $(C_{10}H_7O_2N_2)_3\ Nb = O$.

Table 2. *Separation from Various Ions*

Ions added mg	Nb_2O_5 (taken) mg	Nb_2O_5 (found) mg	Ta_2O_5 (taken) mg	Ta_2O_5 (found) mg
Fe^{3+} 100	10.4	10.4	12.6	12.4
Fe^{2+} 100	10.4	10.4	12.6	12.6
Mg^{2+} 100; UO_2^{2+} 100; Be^{2+} 100	8.4	8.6	12.6	12.8
Th^{4+} 76	5.2	5.2	12.6	12.6
Cr^{3+} 100; Al^{3+} 100; RE100; Ce^{3+}100	20.8	21.0	12.6	12.8
Cu^{2+}100; Cd^{2+}100; Hg^{2+}100; Zn^{2+}100	10.4	10.6	12.6	12.8
Mn^{2+} 100; Ni^{2+} 100; Co^{2+} 100	10.4	10.2	8.4	8.2
Bi^{3+}100; As^{3+}100; Sb^{3+}100; Sn^{4+}100	10.4	10.6	12.6	12.4
WO_4^{2-}100; MoO_4^{2-}100; AsO_4^{3-}100	10.4	10.2	8.4	8.2
VO_3^- 100	10.4	10.4	8.4	8.4
F^- 100	8.4	8.2	8.4	8.35
PO_4^{3-} 100	8.4	7.4	8.4	7.0
CrO_4^{2-} 100	8.4	8.2	8.4	8.2

RE = Rare earth.

The niobium complex is stable up to a temperature of 250°C, verified by thermal analysis. The tantalum complex was found to be of indefinite composition and loses gradually its weight with the rise of temperature.

The yellow coloured niobium complex is insoluble in water, carbon tetrachloride, benzene and ether but moderately soluble in chloroform, acetone and ethyl alcohol and slightly soluble in amyl alcohol. The tantalum complex is insoluble in water, carbon tetrachloride, benzene, ether and acetone but moderately soluble in ethyl alcohol and slightly soluble in chloroform.

Table 3

pH	Nb_2O_5 (taken) mg	Nb-complex mg	Nb_2O_5 (found) mg
5.0	7.87	39.4	7.80
6.0	8.5	42.8	8.48
6.5	6.5	32.6	6.46
7.0	6.4	32.4	6.42
7.5	7.87	39.8	7.89
8.0	6.4	32.2	6.38
9.0*	8.5	43.2	8.56

* distinctly ammoniacal.

(% Nb calc. 13.85. % Nb found 13.90; % N_2 calc. 12.54; % N_2 found 12.40).

Direct Determination of Niobium. The niobium complex after its precipitation according to the procedure already described was filtered through a No. 4 Gooch crucible, washed with cold water containing 0.05 g of reagent and 0.15 to 0.20 g of ammonium chloride in 100 ml of water and rendered slightly ammoniacal. It was then dried at 110°C and weighed. The weight of the dried complex multiplied by the factor 0.1982 gives the weight of niobium as pentoxide (cf. Table 3).

Summary

A new method has been described for the gravimetric estimation, from a tartrate solution, of niobium and tantalum by quinaldinohydroxamic acid. In the p_H range of 5.0 to ammoniacal, both the elements are quantitatively precipitated from an ice-cold solution in presence of ammonium chloride and can be separated from quite a large number of ions using EDTA as a masking agent.

Niobium complex can be dried at 110°C and weighed for the direct determination of niobium or the complex can be ignited to pentoxide. Tantalum complex, however, needs ignition to pentoxide.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur gravimetrischen Bestimmung von Niob und Tantal beschrieben. Hierbei werden beide Elemente im Gebiet zwischen p_H 5 und ammoniakalischem Medium aus eisgekühlter, ammoniumchloridhaltiger Lösung mit Hilfe von Chinaldinhydroxamsäure ausgefällt. Eine größere Zahl von Fremdionen stört nicht, wenn man der Lösung Tartrat und ÄDTA zusetzt. Der Niobkomplex kann entweder bei 110°C getrocknet und anschließend ausgewogen oder auch zum Pentoxid verglüht werden. Tantal kann nur durch Verglühen bestimmt werden.

References

[1] Dutta, R. L.: J. Indian chem. Soc. **36**, 339 (1959). — [2] Majumdar, A. K., and A. K. Mukherjee: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 23 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **166**, 150 (1959). — [3] Majumdar, A. K., and A. K. Mukherjee: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 245 (1959); cf. Z. analyt. Chem. **175**, 448 (1960). — [4] Majumdar, A. K., and A. K. Mukherjee: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 514 (1960); cf. Z. analyt. Chem. **182**, 56 (1961). — [5] Majumdar, A. K., and A. K. Mukherjee: unpublished. — [6] Majumdar, A. K., and B. K. Pal: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **24**, 497 (1961).

Prof. Dr. A. K. Majumdar, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Jadavpur University, Calcutta-32 (India)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. G. Jander und H. Spandau, *Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie.* 6. Auflage VI, 620 Seiten mit 168 Abbildungen, Springer-Verlag: Berlin, Göttingen, Heidelberg 1960, Preis 26,— DM

Die 6. Auflage des bewährten Lehrbuches unterscheidet sich von den früheren Auflagen erheblich. Obwohl es in seinem Aufbau im wesentlichen erhalten geblieben ist, dürfte es nicht nur an Umfang sondern auch an didaktischem Wert gewonnen haben. Einzelne Kapitel sind ergänzt und auf neuesten wissenschaftlichen Stand

gebracht (z.B. Atombau, valenztheoretische Begriffe, Kernchemie, Säure-Basen-Theorien), neuere Verbindungen und Stoffklassen wurden eingefügt (Metallcarbonyle, Metall-Aromaten-Komplexe, Chelatkomplexe, Sulfane, Halogensulfane u. a.). Die tabellarischen Zusammenstellungen über wichtige Verbindungsklassen wurden erweitert oder neu eingefügt. Im Kapitel über moderne physikalische Untersuchungsmethoden der anorganischen Chemie sind die Differentialthermoanalyse, die Röntgenfluorescenzanalyse aufgenommen und die Polarographie textlich neu gefaßt worden. Zu begrüßen sind die Neuzeichnungen der Kristallstrukturtypen, die der modernen Kristallographie besser gerecht werden. — Wird man nun ein Lehrbuch, das nunmehr auf etwa 600 Seiten angewachsen ist, als „kurz" ansehen dürfen? Wir glauben diese Frage bejahen zu können, denn in dem hier weitgesteckten Rahmen der allgemeinen und anorganischen Chemie, in dem auch die Technologie und die Analytik Raum finden, ist bei einer straffen, aber doch anschaulichen und verständlichen Darstellung das Wesentliche gebracht worden, wenngleich man bedauern mag, daß bibliographische oder chemiehistorische Hinweise fast ganz fehlen. Für die nächste Auflage bleibt zu wünschen, daß die neue Nomenklatur der IUPAC voll berücksichtigt wird. R. Fresenius

J. Kucharský und L. Šafařík. *Titrationen in nichtwäßrigen Medien* (Tschechisch: Titrace v nevodných prostředích) 201 Seiten, 25 Abbildungen, 28 Tabellen. Staatlicher Verlag für technische Literatur Prag 1961. Ganzleinen, Preis 15 Kčs.

Dieses Buch gehört zu der Reihe „Moderne Methoden im chemischen Laboratorium" und bringt einen ausführlichen Überblick über Theorie und praktische Anwendung nichtwäßriger Titrationen. Es werden z. B. Theorien von Solvosystemen, Theorie nach Brönsted-Lowry, Elektronentheorie u. a. kurz und anschaulich erklärt. Lösungsmittel, dielektrische Konstanten, Gleichgewicht der protolytischen Reaktion, Auswahl der geeigneten Lösungsmittel und ihre Reinigung werden in einem selbständigen Kapitel behandelt. Der Äquivalenzpunkt kann verschieden festgestellt werden, nicht nur visuell mit geeigneten Indicatoren, deren Theorie erklärt wird, sondern auch mit Hilfe von Elektroden, bimetallischen Systemen oder unter Anwendung der photometrischen Titrationen. Sehr praktisch werden die Bereitung der Maßflüssigkeiten und die Bestimmung ihres Titers beschrieben. Es wird auch auf verschiedene Faktoren hingewiesen, die den Titrationsverlauf beeinflussen, wie z. B. Wassergehalt, Temperatur, Halogenide, Sulfate, Thiole, Mercaptane, Thiouracile und verwandte Verbindungen. Die technische Seite der Ausführung wird sehr praktisch beleuchtet. Bestimmungsmethoden für einzelne Stoffe werden beschrieben. In Tabellen werden Hinweise auf die allgemein beschriebenen Arbeitsvorschriften angegeben. Zwei Seiten enthalten die wichtigsten Synonyma. Die gebräuchlichsten Lösungsmittel und ihre charakteristischen Konstanten werden tabellenartig angeführt. Das Buch enthält etwa 300 Literaturzitate und ein ausführliches Sachregister. Das Werk verdient wegen seiner praktischen Einteilung und der sorgfältigen Bearbeitung volle Aufmerksamkeit der Studierenden und der in Kontrollaboratorien tätigen Chemiker. Es wäre wünschenswert, wenn auch dieses tschechische Buch in einer stärker verbreiteten Sprache erschiene, wie es in den letzten Jahren bei anderen Fachbüchern oft geschah. Z. Stejskal

Gaschromatographie. *Das optimale Auflösung-Trennzeit-Verhältnis für die Gas-Verteilungschromatographie* an gepackten Säulen untersuchen R. J. Loyd, B. O. Ayers und F. W. Karasek[1] in Abhängigkeit von der verwendeten Menge stationärer Phase und der Art des Trägergases, wie es sich aus den Ableitungen von Golay[2] und van Deempter[3] ergibt. Unter Verwendung eines früher entwickelten[4] Diaphragma-Ventils als Probeeinlaßsystem sowie Wärmeleitfähigkeitszellen und Flammenionisations-Detektoren führen die Verff. eine chromatographische Trennung des

Kohlenwasserstoffgemisches Nr. 37 der Fa. Phillips als Testsubstanz von bekannter Zusammensetzung durch und zwar an Chromosorb (Johns-Manville 100—140 mesh), mit 10% und 30% Bis[2-(2-methoxy-äthoxy)äthyl]äther. Als Trägergase werden Stickstoff, Helium und Wasserstoff verwendet. Es zeigt sich, daß Wasserstoff als die schneller diffundierende Gasart in Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen, wegen der kleineren Retentionszeiten das Gemisch mit gleicher Auflösung 9mal schneller trennt. Man kann so höhere Gasgeschwindigkeiten und längere Trennsäulen anwenden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 698—701 (1960). Res. Develop. Dep., Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Okla. (USA). — [2] Golay, M. J. E.: Analyt. Chemistry **29**, 928 (1957); vgl. diese Z. **160**, 123 (1958); Gas Chromatography, D. H. Desty ed. p. 36, Acad. Press New York, 1958; Nature (London) **182**, 1146 (1958). — [3] van Deempter, J. J., F. J. Zuiderweg u. A. Klinkenberg: Chem. Engng. Sci. **5**, 271 (1956). — [4] Karasek, F. W., u. B. O. Ayers: Instr. Soc. of America, 5th. National Symposium on Instrumental Methods of Analysis, Houston, Tex., May 1959. S. Prakash

Retentionstemperatur und Säulenwirkungsgrad bei der temperaturprogrammierten Gaschromatographie untersuchen H. W. Habgood und W. E. Harris[1]. Das Arbeiten mit stufenweise oder linear ansteigender Temperatur bringt bei der gaschromatographischen Trennung von Gemischen mit weit auseinanderliegenden Siedepunkten außer einer Verkürzung der Bestimmungszeit eine schärfere Ausbildung und damit bessere quantitative Auswertung vor allem der zuletzt auftretenden Peaks. Das Retentionsverhalten der Substanzen bei linearem Temperaturanstieg kann aus den Daten, die bei isothermer Arbeitsweise erhalten werden, theoretisch berechnet werden. Es ist zweckmäßig, an Stelle des sonst üblichen Retentionsvolumens die Retentionstemperatur zur Charakterisierung zu verwenden. Am Beispiel eines Gemisches, bestehend aus C_3—C_8-Kohlenwasserstoffen sowie Toluol, m-Bromtoluol, m-Chlortoluol und m-Fluortoluol mit einem Siedebereich von —42° bis 184° C wird die gute Übereinstimmung der theoretisch berechneten und experimentell gefundenen Retentionstemperaturen nachgewiesen, dabei werden sowohl die Erhitzungsgeschwindigkeiten als auch die Trägergasgeschwindigkeiten im Bereich einer Zehnerpotenz variiert. Für die Zahl der theoretischen Böden wird für die Trennsäule mit programmierter Temperatur ebenfalls eine Beziehung angegeben. Am Beispiel von Hexan werden die HETP-Werte ermittelt, die sich bei isothermer und temperaturprogrammierter Trennsäule für bestimmte Trägergasgeschwindigkeiten und für verschiedene Erhitzungsgeschwindigkeiten der programmierten Säule ergeben. Es werden bei beiden Arbeitsweisen im wesentlichen die gleichen Werte im Bereich zwischen 0,20—0,50 cm gefunden. Als günstigste Bedingungen ergeben sich für die programmierte Säule Erhitzungsgeschwindigkeiten von 4—5°C/min und Trägergasgeschwindigkeiten von 40—50 ml/min.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 450—453 (1960). Res. Council of Alberta and Dep. Chem. Univ. of Alberta, Edmonton, Alberta (USA). O. Abel

Über die Verwendung einer H.F.-Spule (Labor-Vakuumprüfer) als Detektor für die Gaschromatographie berichten J. C. Sberuberg und R. E. Poulsen[1]. Da die Emissionsintensität in einer elektrodenlosen Tesla-Entladung sehr empfindlich von der Gaszusammensetzung abhängt, ermöglicht deren photospektrometrische Analyse die Erkennung einiger Bestandteile, besonders wenn mit einem Monochromator-Filter die Trägergasemission ausgeschaltet wird. Außerdem liefern die in der Entladung eingebrachten Elektroden eine Gleichspannung, die in einem Meßkreis zur Anzeige gebracht wird. So wird am Ausgang einer Chromatographiesäule eine Glas-

capillare von 0,5—2 mm ⌀ angebracht, an deren Anfang das H.F.-Spulenende mittels einer die Capillare umhüllenden Al-Folie angeschlossen wird. Ein in Strömungsrichtung angebrachtes Drahtstück eignet sich zur Stabilisierung der Entladung durch gleichmäßige Elektrodenemission. Eine zweite geerdete Elektrode dient als Saugelektrode. Die Messungen zeigen einen linearen Verlauf des Ionenstromes in Luft als Trägergas bei 3,6 mm Druck, wenn bis zu 1% *Methan* oder *Helium* darin enthalten sind, während der Ionenstrom, verursacht durch ähnliche Mengen von *Kohlenstoffverbindungen* der Homologenreihe, von der Anzahl der C-Atome abhängt. Für eine bestimmte Probe im Trägergas weist dessen Druckänderung ein Maximum für den Ionenstrom auf. Argon bei niedrigen Druck ist wegen der stabilen Entladung und „Rauschfreiheit" am geeignetsten. Die Methode ist vom Ionisationspotential des Trägergases unabhängig und kann vorteilhaft bei Vorlesungsdemonstrationen und präparativen Arbeiten im Labor eingesetzt werden.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 406—410 (1960). Kedzie Chem. Lab., Mich. State Univ., East Lansing, Mich. (USA). S. Prakash

Nachdem bereits R. S. Gohlke[1] die Verbesserung der Gaschromatographie durch Parallelschaltung eines Laufzeit-Massenspektrometers zur Wärmeleitfähigkeitszelle vorgeschlagen hatte, berichten L. P. Lindeman und J. L. Annis[2] über den *Einsatz eines normalen magnetischen Massenspektrometers*. Der mit einem zugeschalteten Massenspektrometer erzielbare Vorteil ist beachtlich. So können auch Wärmeleitfähigkeitspeaks, die nicht nur aus einer einzigen Substanz bestehen, analysiert werden. Praktisch wird ein Teil des aus der Wärmeleitfähigkeitszelle austretenden Gases durch ein Capillarrohr (2,4 ml/min = 3—10% der gesamten Menge) der Ionenquelle des Massenspektrometers zugeführt. Der verwendete Gaschromatograph war temperatur-zeit-gesteuert (Anfangstemperatur 55°C, Anstieg je Minute 0,6°C). Dadurch blieb die Peakform des Chromatogramms über einen weiten Bereich konstant. Das ist wesentlich, da die Aufzeichnung des Massen-Spektrums eine gewisse Zeit erfordert. Die Verff. demonstrieren die Leistungsfähigkeit der Methode an mehreren Beispielen, insbesondere an einem „440° F-end point California naphtha".

[1] Analyt. Chemistry **31**, 535 (1959); vgl. diese Z. **173**, 263 (1960). — [2] Analyt. Chemistry **32**, 1742—1749 (1960). Calif. res. Corp., Richmond, Calif. (USA).

J. Rasch

Über die Capillarkolonnen-Gaschromatographie[1] berichten I. Halász und G. Schreyer[2]. Nach einen Überblick über die angelsächsische Literatur teilen sie ihre Erfahrungen auf diesem Gebiet mit. Die verwendeten Apparaturen, Trennsäulen, Detektoren, Verstärker usw. werden beschrieben. Neu konstruiert wird ein Dosierhahn zur reproduzierbaren Probeaufgabe kleiner Mengen (2 μg) ohne Entmischungseffekte. Der verwendete Flammenionisationsdetektor besitzt eine elektrische Kompensation des Nullstroms. Die Schwanzbildung der Zacken ist bei Capillarkolonnen wesentlich ausgeprägter als bei gefüllten Kolonnen. Sie wird auf unvollständige Benetzung der Wandung (Filmdicke der stationären Phase 1—2 μ) zurückgeführt. Im allgemeinen zeigen Capillarkolonnen im Vergleich zu gefüllten Säulen entweder in der gleichen Zeit eine viel bessere Trennleistung oder die gleiche Trennleistung in sehr viel kürzerer Zeit.

[1] Vgl. auch Halász, I., u. G. Schreyer; diese Z. **181**, 367 (1961). — [2] Chem.-Ing.-Techn. **32**, 675—685 (1960). Inst. physikal. Chem., Univ. Frankfurt a. M.

S. Prakash

C. Dumazert u. C. Ghiglione[1] verwenden an Stelle der sonst in der Gaschromatographie üblichen inerten Gase H_2, N_2, He den *Dampf eines organischen Lösungsmittels oder Wasser als bewegliche Phase*. Die Apparatur wird eingehend beschrieben

und insbesondere die Konstruktion des Dampf-Generators angegeben. Als stationäre Phasen finden die üblichen Kombinationen Trennflüssigkeit/Träger Verwendung. Der Dampf wird nach dem Passieren der Säule außerhalb des Thermostaten kondensiert. Die im Kondensat mitgeführten, getrennten Substanzen können durch chemische oder physikalische Methoden bestimmt werden. Die *Phenole* werden z. B. mittels der Folin-Reaktion[2] bestimmt. *Phenol*, die *Kresole*, *Thymol*, *Carvacrol*, *Eugenol* und *Guajacol* können z. B. mit Wasserdampf als beweglicher Phase bei einem Durchfluß von 0,05 ml/min und 115°C an einer 6 m-Säule (8 mm lichte Weite) mit Siliconöl auf Schamottemehl (15:100) als stationärer Phase getrennt werden.

[1] Bull. Soc. chim. France **1960**, 1770—1773. Lab. Chim., Fac. Méd. Pharmac. Marseille (Frankreich). — [2] Folin, O., u. V. Ciocalteu: J. biol. Chemistry **73**, 627 (1927); vgl. diese Z. **94**, 370 (1933). E. Bayer

Bei der Gaschromatographie von Milligrammengen unbekannter Substanzgemische z. B. in der *Industrie der plastischen Massen*, ist es oft nicht ausreichend, die Komponenten nur nach ihren Retentionszeiten zu identifizieren. J. Haslam, A. R. Jeffs und H. A. Willis[1] ziehen deshalb die Infrarotspektroskopie zur Beurteilung der gaschromatographischen Fraktionen heran. Es werden verschiedene gaschromatographische Systeme für Verbindungen mit Siedepunkten bis zu 160°C und bis zu 250°C verwendet. Niedrig siedende Komponenten werden im Gaszustand, die anderen als Flüssigkeiten IR-spektrometrisch untersucht. Es werden Mikrogas- und Mikroflüssigkeitszellen angegeben, die bei kleinsten verwendeten Probemengen möglichst hohe Absorptionen und gute Banden garantieren. In der Mikroflüssigkeitszelle z. B. können noch 0,5—1,0 μl untersucht werden. An einigen praktischen Beispielen werden die Anwendungsmöglichkeiten gezeigt.

[1] Analyst **86**, 44—53 (1961). Imp. Chem. Ind. Ltd., Plastics Div., Welwyn Garden City, Herts. (England). Margot Zimmermann

Einen Photodetektor für die Gaschromatographie beschreibt J. Franc[1]. Die bisher als Photodetektoren verwendeten Photozellen[2] besitzen nur eine ungenügende Empfindlichkeit, daher verwendet der Verf. einen Photovervielfacher, dessen Empfindlichkeit 10^3 bis 10^4mal größer ist als die einer Photozelle. Die in der Säule aufgetrennten Substanzen werden in einer Wasserstoffflamme von 2—3 mm Höhe verbrannt, die Helligkeitsveränderung der Flamme wird mit dem Photovervielfacher verfolgt und auf einem 100 mV Kompensationsschreiber registriert. Der Vorteil dieses Detektors liegt in der Möglichkeit, ein weniger empfindliches Registriergerät zu benutzen oder mit geringeren Substanzmengen zu arbeiten. Da die von der Wasserstoffflamme abgegebene Lichtenergie von der Anzahl der glühenden Kohlenstoffatome abhängt, ist der Nachweis bei *aliphatischen Verbindungen* etwa um eine Größenordnung schlechter als bei *aromatischen*. Der Verf. konnte feststellen, daß eine lineare Abhängigkeit zwischen der Konzentration und der Größe des Signals besteht. Für jede zu bestimmende Komponente muß zunächst eine Eichung durchgeführt werden. Bisher wurden mit der beschriebenen Anordnung eine Reihe von Verbindungen, z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, Säureester, Alkohole, chlorierte Verbindungen, Phenole und hydroaromatische Stoffe nachgewiesen. Die Empfindlichkeit der gesamten Meßanordnung wird mit S = 10^5 mV ml/mg bei aromatischen Stoffen und 10^4 mV ml/mg bei aliphatischen angegeben. — *Apparatur*. Die bisher übliche Brennerkonstruktion[3] (Scottscher Brenner) besitzt verschiedene Nachteile. Sie wurde so abgeändert, daß Verbrennungsgas und Trägergas durch eine Anzahl koaxial angeordneter Capillarröhrchen geleitet werden und erst an der Brennermündung eine Mischung eintritt (Abb. 1). Dadurch ist es

möglich, die Strömungsgeschwindigkeit jeder der beiden Gasströme beliebig zu ändern, ohne daß ein Erlöschen der Flamme befürchtet werden muß. Der Brennerkörper steckt in einem heizbaren Messingblock, so daß auch Substanzen mit Siedepunkten über 400° C untersucht werden können, ohne daß eine Kondensation eintritt. Zwischen Brenner und Photovervielfacher ist ein Filter aus gewöhnlichem Glas eingeschoben zur Absorption der von der Wasserstoffflamme ausgehenden UV-Strahlung (der Photovervielfacher ist ungewöhnlich empfindlich gegen UV-Licht). Als Photovervielfacher wird das russische Fabrikat FEU-18 verwendet. Seine Maximalspannung beträgt 1500 V. Bei den Versuchen wird er mit 720 V betrieben, als Gleichspannungsquelle dienen 6 Anodenbatterien von jeweils 120 V. Der angeschlossene 100 mV-Kompensationsschreiber kann durch eine Reihe parallel geschalteter Widerstände in seiner Empfindlichkeit herabgesetzt werden. Als Trägergas wird Stickstoff verwendet, die Strömungsgeschwindigkeit beträgt 1 l/Std. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes liegt bei 2,5—3,0 l/Std. Nach Reinigung in einem 10 cm langen mit Aktivkohle gefüllten Rohr wird er durch 2 jeweils 2 m lange Capillaren von 0,6 mm ⌀ zur Konstanthaltung der Strömungsgeschwindigkeit geleitet.

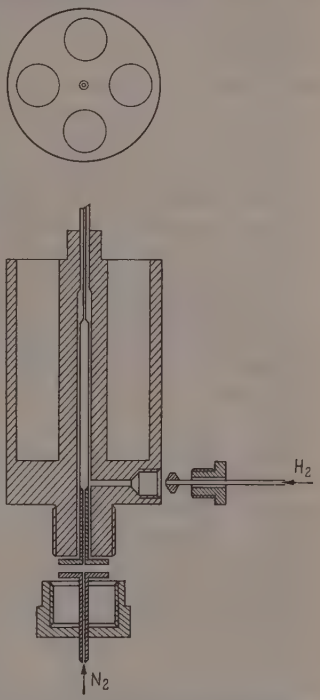


Abb. 1. Querschnitt durch den Brenner nach Franc

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 2225—2227 (1960). Forschungsinst. f. org. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSSR). — [2] Grant, D. W.: Symposium on Gas Chromatography 1958, S. D 25. — [3] Scott, R. P. W.: Nature (London) **176**, 793 (1955).

O. Abel

Die Verwendung des Ringofens zur Schwermetallspurenanalyse in Alkali und/oder Erdalkalilösungen untersucht G. Ackermann[1]. Die gefällten Hydroxide bzw. Sulfide (mittels NH_3- und H_2S-Gas) werden in einer geeigneten Filtrationsvorrichtung (Beschreibung im Original) abgetrennt und die Zusammensetzung der isolierten Niederschläge wird mit Hilfe der Ringofenmethode nach H. Weisz[2] festgestellt. Als Grenzkonzentration für Cu^{2+} und Fe^{3+} sind 10^{-3} ppm angegeben.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 771—774. Inst. anorg. Chemie, Bergakademie Freiberg (Sachsen). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 667; vgl. diese Z. **155**, 43 (1957).

E. Bankmann

Spurenanalyse. Um Verunreinigungen der Reagentien bei der Spurenanalyse photometrisch zu bestimmen, wo Blindversuche nicht möglich sind, gibt A. B. Blank[1] ein Verfahren an, welches darauf beruht, daß verschiedene Einwaagen der zu untersuchenden Substanz mit einer gleichbleibenden Reagensmenge oder gleichbleibende Einwaagen mit verschiedenen Reagensmengen versetzt werden. Aus

den erhaltenen Analysenwerten lassen sich dann der Gehalt der Probe und der Gehalt der Reagentien an dem zu bestimmenden Stoff berechnen.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 359—361 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions-Inst. f. chemische Reagentien, Zweigstelle Charkov (UdSSR). H. WUNDERLICH

Über potentiometrische und Leitfähigkeitstitrationen von zweiwertigen Säuren und Basen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln berichten N. VAN MEURS und E. A. M. F. DAHMEN[1]. Nach einer theoretischen Analyse der bisherigen Ergebnisse[2,3], die mittels einer Ableitung der Verff. (in besonderem Anhang ausführlich beschrieben) durchgeführt wird, läßt sich die bisherige Annahme einer größeren Ionisation der sauren Salze im Vergleich zu der Säure selbst und neutralen Salzen, auf die Ringstrukturen zurückführen, deren Bildung in Lösungsmittel mit Solvationen (Wasser und Alkohole) verhindert wird. Die Abhängigkeit der Kurvenform (N- und Sesselform) von der Titrationstemperatur wird auf Grund der Viskositätsänderung (mit der Temperatur) erklärt. Die durchgeführten Messungen der Leitfähigkeit von Säuren und Neutralsalzen, auch in Abhängigkeit von der Temperatur, und die Leitfähigkeits- und potentiometrischen Titrationen von zweiwertigen Säuren und Basen mit früher beschriebenen Vorrichtungen[2] zeigen, daß die Kettenlänge, die Eigenschaften des Lösungsmittels und die Temperatur die Bildung von Ringstrukturen bedingen.

[1] J. electroanal. Chem. **1**, 458—485 (1960). Koninklijke/Shell-Lab. (Shell Internat. Res. Maatsch. N. V.), Amsterdam (Holland). — [2] VAN MEURS, N., u. E. A. M. F. DAHMEN: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 64 (1958); **21**, 10 (1959); **21**, 193 (1959); vgl. diese Z. **166**, 127 (1959); **174**, 451 (1960); **175**, 69 (1960). — [3] HIGUCHI, T., u. C. R. REHM: Analyt. Chemistry **27**, 408 (1955); vgl. diese Z. **149**, 133 (1956). S. PRAKASH

Mit amperometrischen Titrationen unter Verwendung von Natriumpiperidindithiocarbaminat-Lösungen als Maßflüssigkeiten befassen sich JU. I. USATENKO und K. A. UVAROVA[1]. Cu, Pb, Zn, Cd und Ag werden mit 0,01 m oder 0,005 m wäßrigen Carbaminatlösungen bei 0,9 V äußerer Spannung (gegen die gesätt. Kalomelelektrode) titriert. Aus den Titrationskurven geht hervor, daß sich anfangs lösliche Carbaminationen der Metalle bilden, die erst später in unlösliche Verbindungen übergehen und ausfallen.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1098—1101 (1960) [Russisch]. Chem.-technol. Inst. Dnjepropetrovsk (UdSSR). O. GAUTSCH

Der Einfluß von Säuren und Salzen auf die Verwendung von Chrom(II)-chloridmaßlösung wird von W. U. MALIK und K. M. ABUBACKER[1] untersucht. Die Verff. beschreiben die Herstellung einer reinen Chrom(II)-chloridmaßlösung und deren Gehaltsbestimmung mit Kaliumpermanganat und Eisen(II)-sulfat. Die *Einflüsse verschiedener Säuren und Salze auf die potentiometrische Bestimmung von Kupfer(II)-sulfat* werden untersucht. Als günstigste Bedingungen werden Raumtemperatur und Anwesenheit von Chloriden als Komplexbildner, sowie H^+-Ion zur Verhinderung der Hydrolyse erwähnt. Es wird keine endgültige Arbeitsvorschrift gegeben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 518—523 (1960). Dep. Chemistry, Muslim Univ. Aligarh (India). L. J. OTTENDORFER

Die Identifizierung von γ-Strahlern durch Bestimmung der Halbwertszeit und der γ-Energie behandeln T. WESTERMARK und B. SJÖSTRAND[1]. Zur Beurteilung der Zuverlässigkeit der auf Grund dieser Meßwerte getroffenen Aussagen werden sämtliche γ-aktiven Nuklide mit ähnlicher Halbwertszeit und γ-Energie in

einem $T_{1/2}$-E_γ-Diagramm eingetragen. Die Schwankungsbreite in der Bestimmung von $T_{1/2}$ und E_γ wird durch ein Unsicherheits-Rechteck um das vermutete Nuklid zum Ausdruck gebracht, so daß sich sehr einfach entscheiden läßt, ob eine Verwechslung mit einem anderen Nuklid möglich ist und durch welches Nuklid diese Störung verursacht werden kann. Im Original sind die $T_{1/2}$-E_γ-Diagramme für über 200 durch n,γ-Reaktion entstehende Nuklide mit Halbwertszeiten von 10^{-2} bis 10^4 Std und γ-Energien von 0—1,85 MeV angegeben; in ausführlichen Tabellen werden nähere Angaben gemacht. Die Anwendung der Methode zur Beurteilung der Sicherheit der Identifizierung von ^{197}Hg in neutronenaktivierten historischen Skeletteilen wird näher beschrieben.

[1] Int. J. appl. Radiat. **9**, 63—77 (1960). Div. Phys. Chem., Royal Inst. Technology, Stockholm (Schweden). K. H. Neeb

Als neuen Redox-Indicator bei Titrationen in alkalischem Medium schlagen N. S. Frumina und I. S. Mustafin[1] *Diphenyldianisidin-o,o'-dicarbonsäure* („Redoxal") vor, das sie erstmalig synthetisiert haben. Das Oxydations-Reduktionspotential in 1 m Kalilauge beträgt 0,304 V (gemessen gegen die Normalwasserstoffelektrode). Die oxydierte Form ist hellrot gefärbt, die reduzierte Form ist farblos. Der Farbwechsel erfolgt augenblicklich. Die Änderung der Alkalität hat in einem weiten Bereich (0,1 n bis etwa 2 n NaOH) keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Entwicklung der maximalen Färbung. — Der Indicator wird für die Titration von *Vanadium(IV) mit Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung* empfohlen. Die Bestimmung wird nicht gestört durch einen 6fachen Überschuß an Chrom, einen 2fachen Überschuß an Mangan, einen 2fachen Überschuß an Molybdän, einen 12fachen Überschuß an Wolfram. Nickel und dreiwertiges Eisen können in großer Menge anwesend sein, Kobalt und zweiwertiges Eisen dagegen werden mittitriert. — *Ausführung bei Erzen.* 1 g der feingepulverten Probe schmelzt man mit 4 g Soda und 2 g Pottasche, behandelt mit heißem Wasser, filtriert und füllt mit Wasser auf 100 ml auf. 10—20 ml pipettiert man ab, säuert mit Schwefelsäure an (Kongorot), setzt 10 ml einer gesätt. Kaliumnatriumtartratlösung zu und kocht 1—2 min. Dabei verschwindet die gelbe Farbe des fünfwertigen Vanadiumkomplexes, und die Lösung wird bei Anwesenheit größerer Mengen von Vanadium blau. Nach Zusatz von 10 ml 40%iger Natronlauge, 3 Tr. Indicatorlösung (0,0240 g Indicator + 0,0240 g Natriumcarbonat in 50 ml Wasser) und 1 Tr. 1%iger Kupfersulfatlösung titriert man mit 0,01 n Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(III) bis zum Auftreten einer Rotfärbung. (Die Lösung stellt man mit Ammoniumvanadat ein.) — *Ausführung bei Stählen.* Man löst 0,3 g in 20 ml Salzsäure 1:1, kocht auf, versetzt mit 5 ml konz. Salpetersäure und kocht, bis keine Stickoxide mehr auftreten. Von der abgeschiedenen Wolframsäure filtriert man ab, setzt dem Filtrat 1—2 ml mehr 40%ige Natronlauge zu, als zum Neutralisieren erforderlich ist, füllt auf 100 ml auf, schüttelt sorgfältig und filtriert in einen trockenen Kolben. Des weiteren verfährt man wie oben. Der mittlere Fehler ist in beiden Fällen bezogen auf die Einwaage etwa 0,05%. — *Synthese der Diphenyldianisidin-o,o'-dicarbonsäure.* 20 nl Isoamylalkohol, 2,5 g o-Chlorbenzoesäure, 2 g o-Dianisidin, 2,7 g Kaliumcarbonat, 0,1 g pulverisiertes metallisches Kupfer kocht man 2 Std am Rückfluß. Darauf destilliert man den Isoamylalkohol mit Wasserdampf ab, fällt die Säure als Kalisalz mit einer 1:1 Salzsäure. Die Substanz reinigt man durch Umfällen, anschließendes Lösen in Äthanol unter Erwärmen und erneutes Fällen mit Wasser. Die so gereinigte Säure bildet ein grünliches Pulver, welches bei etwa 300° C unter Zersetzung schmilzt.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 671—675 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Saratov (UdSSR). H.-J. Drewitz

Zum schnellen Nachweis der Kationen Cu^{++}, Ni^{++}, Co^{++}, Fe^{++} und Mn^{++}, der Anionen SCN^-, OCN^-, CN^-, $S_2O_8^{2-}$, J^- und Br^- sowie tert. aliphatischer Amine und Pyridine ziehen G. H. Ayres und S. S. Baird[1] die Reaktion zwischen zweiwertigen Metallionen, Pyridinen bzw. tert. Aminen und Thiocyanaten heran, die unter Bildung gefärbter, mit Chloroform extrahierbarer Verbindungen verläuft. — *Arbeitsweise. Nachweis der Kationen.* Einige Tropfen der Probelösung werden mit 1 Tr. einer Lösung, die 8% Pyridin und 3% KSCN enthält, und 1—2 Tr. Chloroform versetzt und gut geschüttelt. Farbe der Chloroformphase und Nachweisempfindlichkeit in mg/ml: Cu^{2+}: smaragdgrün (0,1); Ni^{2+}: himmelblau (2); Co^{2+}: rosarot (1); Fe^{2+}: citronengelb (0,1); Mn^{2+}: blaß-rosa (10). — *Nachweis der Anionen.* Zu einigen Tropfen Probelösung-Chloroform werden 1—2 Tr. Cu-Pyridin-Reagens und 1—2 Tr. Chloroform zugesetzt und geschüttelt. Das Reagens wird durch Zugabe von Pyridin zu einer 0,1 m $CuSO_4$-Lösung bis zur konstanten Blaufärbung hergestellt. Farbe der Chloroformphase: SCN^-: smaragdgrün, OCN^-: gelbgrün; CN^-: grünlich-gelb; $S_2O_8^{2-}$: gelbgrün; J^-: braun; Br^-: blaugrün. — *Nachweis aliphatischer tert. Amine.* Als Reagens dient eine 0,1 m $CuSO_4$-Lösung, die mit 10%iger KSCN-Lösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung versetzt worden ist. Von der überstehenden Lösung gibt man 2—3 Tr. zu der Probelösung. Bildung eines grünen Niederschlags zeigt die Anwesenheit einer Pyridinbase oder eines tert. aliphatischen Amins an. Primäre Amine geben keinen Niederschlag, sekundäre Amine geben entweder einen gelben oder keinen Niederschlag. Bis zu 0,001% Pyridin in Wasser können festgestellt werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 446—448 (1960). Dep. of Chemistry, Univ. Texas, Austin, Texas (USA). R. Fresenius

Zwei Geräte zur elektrophoretischen Trennung von Substanzen mit nur wenig verschiedenen Beweglichkeiten werden von S. Natelson, J. B. Pincus, F. J. Annecchiarico und E. Schmerzler[1] beschrieben. Bei beiden Geräten wird der Pherogrammträger langsam von einer Vorratsrolle abgespult und gegenläufig zur Substanzwanderung durch die Elektrodenstrecke bewegt, so daß die zu trennenden Stoffe trotz der gedrängten Bauweise der Apparaturen über lange Strecken wandern können. Eine der beiden Apparaturen ist für niedrige Spannungen und geringe Strombelastungen ausgelegt. In der zweiten Apparatur wird der bandförmige mit Puffer befeuchtete Träger zur besseren Kühlung durch Tetrachlorkohlenstoff geführt; dieses Gerät kann mit hohen Spannungen und Strömen betrieben werden, so daß nur kurze Arbeitszeiten nötig sind. Die zum Betrieb nötigen Spannungen liefert eine von den Verff. beschriebene Spannungsversorgung, deren Schaltbild man ebenso wie die konstruktiven Einzelheiten der beiden Trennapparaturen dem Original entnehmen möge. Als Anwendungsbeispiel nennen die Verff. die vollständige *Trennung der 18 wichtigsten Aminosäuren.*

[1] Microchem. J. **4**, 145—154 (1960). Biochem. Lab., Jewish Hosp. Brooklyn, and Roosevelt Hosp., New York (USA). H. Hartkamp

Elektroden aus Graphitpaste lassen sich nach C. Olson und R. N. Adams[1] gut *an Stelle von Edelmetallelektroden bei der anodischen Voltammetrie* verwenden. Sie werden am besten aus fein gepulvertem Acheson-Graphit 38 hergestellt durch Vermischen mit wasserunlöslichen und wenig flüchtigen Flüssigkeiten wie z. B. Bromnaphthalin oder Nujol im Gewichtsverhältnis 3:2. Die Paste wird dann entsprechend Abb. 1 in den Raum *C* des mit Platinableitung *P* versehenen Teflonstopfens *T* eingepreßt, der das Glasrohr *G* unten verschließt. Graphitpaste-Elektroden zeichnen sich durch sehr niedrigen Grundstrom und durch Verwendbarkeit bis zu hohen Anodenpotentialen von 0,87 V (in 0,2 n Natronlauge) bis zu 1,30 V

(in 0,2 n Schwefelsäure oder Britton-Robinson-Pufferlösung mit Natriumsulfat [0,2 m] bei den p_H-Werten 2,4 oder 4,8) gegen die gesätt. Kalomelelektrode aus. Die frisch hergestellte Elektrode kann ohne weitere Vorbehandlung auch in ruhender Lösung verwendet werden. Bei Reaktion zu filmbildenden Oxydationsprodukten wird die Verwendung stets frischer Elektroden empfohlen, da eine kathodische Polarisation bei −0,4 V nicht immer hilft. Der Temperaturkoeffizient des Diffusionsstroms an Graphitpasten beträgt im Bereich von 18—32° C etwa 2% je Grad. Der Diffusionsstrom wächst mit Vergrößerung der Elektrodenoberfläche, er sinkt mit Zunahme des Anteils an flüssiger Phase. Mit verschiedenen, im gleichen Verhältnis angesetzten Pasten ist ein Diffusionsstrom von etwa 15 μA auf rund 6% genau reproduzierbar; die gleiche Paste liefert bei Messungen während 22 Tagen auf rund 2% reproduzierbare Ergebnisse. Hintereinander aufgenommene Polarogramme (*Oxydation von o-Dianisidin*) decken sich auf $\pm$0,2% genau. Auch auf Konstanz der Diffusionsstromkonstante wird bei *Oxydation organischer und anorganischer Substanzen* geprüft. Die mittlere Abweichung liegt bei 1,2 bzw. 2,8%. Für 14 organische Verbindungen sind die gemessenen Oxydationsspitzenpotentiale ($Ep/_2$!) den Ergebnissen an der Platinelektrode auf $\pm$5—10 mV gleich, bei 6 anorganischen Substanzen werden etwas größere Abweichungen festgestellt.

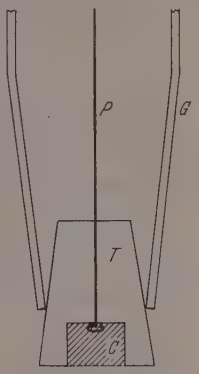


Abb. 1. Graphitpaste-Elektrode nach Olson u. Adams

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 582—589 (1960). Univ. of Kansas, Lawrence, Kan. (USA). K. Cruse

---

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Wasser, Abwasser. *Die Urankonzentration in Meerwasser* bestimmen J. D. Wilson, R. K. Webster, G. W. C. Milner, G. A. Barnett und A. A. Smales[1] nach 3 verschiedenen Methoden, a) mit Hilfe der massenspektrometrischen Isotopenverdünnung, b) impulspolarographisch und c) fluorimetrisch. Die einzelnen Verfahren werden kritisch beleuchtet und die damit erhaltenen Ergebnisse einander gegenübergestellt. Das Uran wird dabei in allen Fällen zuerst durch die Extraktion mit 8-Hydroxychinolin in Chloroform angereichert. Hierbei zeigt sich, daß eine Überprüfung der prozentualen Extraktion des Urans in jedem Fall unbedingt erforderlich ist. Es erweist sich als außerordentlich schwierig, das gesamte Uran mittels der üblichen Extraktionsverfahren innerhalb 10% aus Meerwasser zu isolieren, so daß variable Uranverluste in Rechnung gezogen werden müssen. Diese eklatante Fehlerquelle kann durch die Verwendung von Urantracern eliminiert werden. — *a) Die Isotopenverdünnungsmethode.* Nach Zugabe des ^{235}Urantracers zur Probe wird in den Extrakten das $^{238}U/^{235}U$-Verhältnis gemessen. Die Tracerlösung (mit der Isotopenzusammensetzung 1,03% ^{234}U, 93,41% ^{235}U, 0,125% ^{236}U und 5,44% ^{238}U) wird gegen eine Standardlösung mit natürlichem Uran (99,3% ^{238}U) geeicht, so daß im Endeffekt der Gehalt an natürlichem Uran im Meerwasser mit einer Standardlösung von natürlichem Uran verglichen wird und somit systematische

Fehlermöglichkeiten bei der Massendiskriminierung vermieden werden können. Durch die Bestimmung des $^{238}U/^{235}U$-Verhältnisses wird man im Prinzip von der chemischen Ausbeute bei der Anreicherung unabhängig. Praktisch können jedoch Fehler auftreten, wenn der Anreicherungsgrad bei der Blindwertbestimmung und bei der eigentlichen Bestimmung unterschiedlich und der Blindwert zugleich hoch ist. Hier ist diese Fehlerquelle wegen der sehr niedrigen Leerwerte ohne Bedeutung. — *Arbeitsweise.* Man versetzt die Wasserprobe sofort nach der Entnahme mit 2 ml konz. Salpetersäure je Liter. 100 g davon und etwa 2 g ^{235}U-Tracerlösung (0,1657 μg U/g) werden in eine Polyäthylenflasche eingewogen, gemischt und einen oder mehrere Tage zur Gleichgewichtseinstellung stehen gelassen. Nach der Überführung in ein 250 ml-Schüttelgefäß gibt man 1 ml 20%iger (w/v) Ammoniumacetat- und 1 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung zu, stellt mit Ammoniak den p_H-Wert 6,5—7,0 ein und versetzt mit 1 ml 6%iger (w/v), alkoholischer 8-Hydroxychinolinlösung. Man extrahiert mit 3 ml Chloroform, versetzt erneut mit 1 ml Oxinlösung und extrahiert wieder mit 3 ml und dann mit 2 ml Chloroform. Die vereinigten Extrakte werden in einem Platinschälchen zur Trockne gedampft und die organische Substanz anschließend verglüht. Man spült das Schälchen mit wenig heißer Salpetersäure aus und bringt die Lösung auf einem Objektträger wiederum zur Trockne. Der sichtbare Rücktand wird in einem kleinen Tropfen Wasser aufgenommen und auf den Probenhalter des hochempfindlichen Massenspektrometers (Modell Metropolitan-Vickers M.S. 5) gebracht. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. Es zeigt sich, daß der größte Teil des Uranblindwertes (0,0023 $\pm$ 0,0003 μg) aus dem Oxin selbst stammt. Das $^{238}U/^{235}U$-Verhältnis des Urans im Meerwasser wurde nicht bestimmt; es wurde mit dem Wert 137,8 für natürliches Uran gerechnet. Die mittlere prozentuale Standardabweichung (Varianz) bei 4 gemessenen Proben beträgt $\pm$0,46%. — *b) Die Fluorimetrie.* Die direkte Messung ist wegen des hohen Kochsalzgehalts nicht möglich. Es erfolgt wiederum die Anreicherung über die Oxinextraktion, dieses Mal mit ^{237}U als Tracer, wobei auf 100 ml Probe 0,1 ml ^{237}U-Tracerlösung ($\sim$0,1 μC) zugefügt werden. Die Lösung wird gekocht und über Nacht stehen gelassen. Die Chloroformextrakte werden in einem 10 ml-Kölbchen gesammelt. Der Anreicherungsgrad wird durch Registrierung von mindestens 10000 Impulsen in einem γ-Zähler mit 2 ml dieser Lösung und einer Standardlösung (beide in Polyäthylengefäßen) überprüft. Sodann bringt man in drei saubere Fluorimeterschälchen in Anteilen insgesamt je 2 ml der Chloroformlösung und verdampft das Lösungsmittel jedesmal. Darauf fügt man je 0,25 ml einer Lösung von Magnesiumcarbonat in Eisessig (1 mg Mg/ml) zu und zu einer einzigen Probe 0,5 ml einer Uranlösung (0,1 μg/ml) als inneren Standard. Nach dem vorsichtigen Verglühen der organischen Substanz wird mit 0,5 g Natriumcarbonat-Fluoridgemisch bei der niedrigstmöglichen Temperatur 5 min lang geschmolzen. Nach dem völligen Erkalten der Schmelzperle mißt man die Fluorescenzintensität. Durch erneutes kurzes Schmelzen prüft man, ob die maximale Fluorescenz erreicht war. Die Berechnung des Urangehaltes erfolgt nach der Standardmethode von G. W. C. Milner und G. A. Barnett[2]. Die Messungen mit dem ^{237}U-Tracer zeigen, daß die chemischen Ausbeuten bei der Extraktion teilweise nur 74% betragen. — Die Uranbestimmung in Meerwasser mit Hilfe der Impulspolarographie ist an anderer Stelle[3] genau beschrieben.

Die Befunde an Wasserproben aus dem Golf von Biscaya (Hochseewasser) und an küstennahem Wasser (Weymouth Bay, Englischer Kanal) nach den 3 verschiedenen Methoden ergeben mittlere Werte von 3,32 μg U/l bzw. 3,34 μg U/l. Die 3 Analysenmethoden werden abschließend unter dem Gesichtspunkt der Genauigkeit, des Zeit bedarfs und der Arbeitsstunden sowie der Kosten eingehend miteinander verglichen Die genaueste aber auch teuerste

Methode ist die massenspektrometrische Isotopenverdünnung. Dann folgt die Impulspolarographie und schließlich die Fluorescenzmessung.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 505—514 (1960). U.K.A.E.A. Res. Group, AERE Harwell (England). — [2] Atomic Energy Research Establishment, R 2723 (1958), H.M.S.O. — [3] Milner, G. W. C., J. D. Wilson, G. A. Barnett u. A. A. Smales: Atomic Energy Research Establishment, R 3227 (1960); J. electroanal. Chem. (im Druck). E. Bankmann

Zur getrennten Bestimmung der zweiwertigen Phenole in Abwässern und anderen verdünnten Lösungen empfehlen Ju. Ju. Lur'je und Z. V. Nikolaeva[1] das Verfahren von H. H. Willard und A. L. Wooten[2], bei dem Resorcin(I) und Brenzcatechin(II) durch Oxydation mit Jodlösung und Messung der Farbintensität der entstandenen Additionsverbindung erfaßt werden, und das Verfahren von D. N. Vaskevič und C. A. Goldina[3], bei dem sich der Hydrochinongehalt aus der Farbintensität der mit ammoniakalischer Cadmiumsulfatlösung gebildeten Verbindung ergibt. Die von A. L. Kursanov und M. N. Zapromatov[4] beschriebene Eisen(II)-methode hat sich als weniger geeignet erwiesen. Das erste oben genannte Verfahren haben Lur'e und Nikolaeva dadurch verbessert, daß sie die Jodadditionsverbindung mit n-Butanol ausschütteln und in der organischen Phase photometrieren. I und II gehen im Molverhältnis 1:1 in die organische Phase über, Hydrochinon (III) bleibt in der wäßrigen Phase. Der 3fache Überschuß an III stört die Bestimmung der beiden anderen Isomeren nicht. Bei der III-Bestimmung nach dem Cadmiumverfahren können auftretende Störungen dadurch beseitigt werden, daß man auf gleichen Gehalt an I und II bringt und dann entweder einen Überschuß an Natriumsulfat zufügt (je 200 mg I und II/l stören dann die Bestimmung von 35 mg/l Hydrochinon nicht) oder mit Jod oxydiert und I und II in Form ihrer Jodadditionsverbindungen mit n-Butanol ausschüttelt. — *Ausführung. Zur Bestimmung von I und II* macht man zwei getrennte Einwaagen, die 0,004—0,08 mg I bzw. II enthalten, und ergänzt jede mit Wasser auf 2 ml. Man versetzt dann mit 1,0 ml Acetatpuffer p_H 5,7 (18 ml 1 m Essigsäure + 182 ml 1 m Natriumacetat im Liter) und für die I-Bestimmung mit 1 ml 0,05%iger Lösung von II, für die II-Bestimmung mit 0,25 ml 0,05%iger Lösung von I. Es folgt in beiden Einwaagen ein Zusatz von 1,5 ml 0,1 n Jodlösung. Nach 2 min wird der Jodüberschuß mit 0,1 n Thiosulfatlösung (Stärke als Indicator) zurücktitriert. Nun gibt man 3 (4) ml n-Butanol zu, schüttelt energisch, und mißt nach der Phasentrennung und Entfernung der wäßrigen Phase die Farbintensität der organischen Phase bei 540 nm (Grünfilter) gegen n-Butanol, das in einem Reagentienblindversuch ebenso behandelt worden ist wie im Hauptversuch. Die Farbintensitäten der Lösungen bleiben 10—17 Std unverändert. — *Bestimmung von III.* a) Nach Bestimmung des Gehaltes an I und II fügt man der Lösung von dem einen oder anderen Stoff so viel zu, daß I und II in gleicher Menge zugegen sind, neutralisiert und versetzt 4 ml der Lösung mit 0,5 ml 20%iger Lösung von krist. Natriumsulfat, 0,05 ml Cadmiumlösung (0,1 n Cadmiumsulfatlösung mit Ammoniak bis zum Verschwinden der zunächst entstandenen Trübung versetzt) und 0,1 ml 25%igen Ammoniak. Nach 10 min mißt man in 1 cm-Küvette im Photocolorimeter gegen eine Reagentienblindlösung, die ebensoviel I und II enthält wie die Lösung im Hauptversuch. — b) 4 ml der wie unter a) vorbereiteten, auf gleichen I- und II-Gehalt gebrachten und neutralisierten Lösung versetzt man wie bei der I- oder II-Bestimmung mit 1 ml Acetatpuffer, 1,5 ml 0,1 n Jodlösung, titriert nach 2 min mit Thiosulfatlösung zurück, schüttelt mit 2 ml n-Butanol aus und entfernt die organische Phase. Die wäßrige Phase wird wie unter a) mit ammoniakalischer Cadmiumlösung (0,1 ml) und Ammoniak (0,2 ml) versetzt und gemessen. Die Standardlösungen mit 2,5—35 mg/l Hydrochinon sollen an den anderen Stoffen

die gleichen Zusammensetzungen haben wie die analysierten Lösungen. — Enthalten die zu untersuchenden Abwässer Störstoffe und sind sie stark gefärbt, so isoliert man die zu bestimmenden Phenole vor der Analyse, indem man sie aus saurer Lösung entweder abdestilliert oder mit Äther ausschüttelt.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1186—1192 (1959) [Russisch]. Inst. VODGEO (UdSSR). — [2] Analyt. Chemistry **22**, 670 (1950); vgl. diese Z. **134**, 230 (1951/52). — [3] Ž. prikl. Chim. **24**, 1214 (1951); vgl. diese Z. **137**, 382 (1952/53). — [4] Biochemija **14**, 467 (1949); vgl. diese Z. **133**, 315 (1951). A. Kurtenacker

Die Bestimmung von Mikrobeimengungen in sehr reinem Antimon führen E. E. Rakovskij, L. A. Smachtin und Ju. V. Jakovlev[1] aktivierungsanalytisch durch, wobei Konzentrationen von P, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga und As an Hand ihrer durch Neutronen induzierten Radioaktivität ermittelt werden ($C_{Probe} : C_{Standard} = A_{Probe} : A_{Standard}$; die Aktivitäten sind auf chemische Ausbeute zu korrigieren). 100 mg der zu untersuchenden Antimonprobe werden 20—48 Std mit $8{,}7 \cdot 10^{12}$ n/cm² sec bestrahlt und chemisch getrennt. Die erste Gruppe der zu bestimmenden Elemente (Mn, Cr, Zn, Ga) passiert in ~12 n HCl-Lösung eine Anionitsäule (Dowex 1-X8), wobei Gallium (Eluieren mit 1—2 n Salzsäure) und Zink (Eluieren mit Wasser) adsorbiert bleiben, während Chrom und Mangan durchgehen. Für jedes Element werden 5—10 mg entsprechender Träger und nach Bedarf Rückhalteträger zugesetzt. Das Antimon wird vorher durch mehrmalige Sulfidfällung in 1n HCl-Lösung zusammen mit anderen Elementen der Sulfidgruppe (Cu, Te usw.) abgetrennt. Das in einer Fraktion enthaltene Mangan und Chrom werden in ammoniakalischer Lösung als Sulfid bzw. Hydroxid gefällt, in konz. Salpetersäure gelöst, und mit Chlorat das Mangan erneut mehrere Male als Mangandioxid umgefällt. Danach fällt man Mangan als $MnNH_4PO_4$. Das Chrom wird mit Kaliumchlorat zu Chrom(VI) oxydiert, mehrere Male als Hydroxid umgefällt (Reinigungsfällung mit Eisen) und als Bariumchromat ausgefällt. Diesen Niederschlag löst man in Salpetersäure, oxydiert mit Wasserstoffperoxid und extrahiert mit Äther. Nach einer Reextraktion mit verd. Ammoniak, fällt man Chrom wieder als Bariumchromat. Gallium wird nach einer zwischengeschalteten Extraktion aus 6 n Salzsäure mit Äther als Hydroxid gefällt. Zink wird nach wiederholten Umfällungen schließlich als Tetrarhodanomercuriat abgeschieden. Zur Analyse auf Cu, P und As wird die gereinigte Antimonprobe in einer Mischung von Brom und Bromwasserstoffsäure gelöst, und das Arsen als Arsenbromid abdestilliert. Danach reinigt man das Arsen durch Sulfidfällung aus stark saurer Lösung. Den Niederschlag löst man in 6 n Salzsäure in Anwesenheit von Kaliumchlorat und fällt mehrere Male mit Natriumhypophosphit um (Rückhalteträger). Von den im Destillierkolben verbliebenen Cu, P und Sb fällt man zuerst aus 1 n Salzsäure Cu und Sb als Sulfide. Danach wird Kupfer zwecks Reinigung als Hydroxid gefällt, mit Rubeanwasserstoffsäure und in Gegenwart von Weinsäure mit α-Benzoinoxim umgefällt und schließlich als Kupfer(I)-rhodanid (ebenfalls in Anwesenheit von Weinsäure) abgeschieden. Das Phosphat wird in bekannter Weise von den Elementen der Schwefelwasserstoffgruppe gereinigt und über den Kationenaustauscher KU-2 geschickt, um es von einigen Kationen zu reinigen. Danach wird es als Wismutphosphat, Phosphomolybdat und 2—3mal als Magnesiumammoniumphosphat (im Beisein von Citronen- und Weinsäure) um- bzw. ausgefällt. Die Standardproben werden der gleichen Behandlung unterworfen und danach wie die Proben gewogen und ausgezählt.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1199—1200 (1960) [Russisch]. Inst. f. Geochem. u. anal. Chem., Akad. Wiss. (UdSSR). O. Gautsch

Die Analyse von Wismuttellurid sowie Legierungen für thermoelektrisches Material, die daneben auch Antimon, Selen und etwas Jod enthalten können, beschreiben H. J. Cluley und P. M. C. Proffitt[1]. Wismut kann direkt mit ÄDTA, Tellur mit Dichromat titriert werden, nur bei Gegenwart von Antimon muß Tellur durch Reduktion zum Metall vor der Titration abgetrennt werden. Jod wird durch Wasserdampfdestillation verflüchtigt, zu Jodat oxydiert und nach Zugabe von KJ mit Thiosulfat titriert. Antimon kann im Filtrat der Tellurfällung mit H_2S gefällt werden, Selen wird in stark saurer Lösung mit Schwefeldioxid reduziert. Die Fehler der einzelnen Bestimmungen betragen etwa 0,2%. — *Wismut.* 0,1 g der fein pulverisierten Probe löst man unter Erwärmen in 1,5 ml Salpetersäure (1 + 1), versetzt mit 0,5 ml Wasser, erhitzt 1 min weiter, verdünnt dann mit 3 ml Wasser und kocht 1 min. Nach dem Abkühlen läßt man unter Rühren 0,01 m ÄDTA-Lösung zufließen bis noch etwa 2 ml zum Umschlagspunkt fehlen, verdünnt auf 100—120 ml und titriert unter Rühren nach Zusatz von 4 Tr. Xylenolorange weiter bis zum Umschlag von Rot nach Gelb. Man rührt noch 1—2 min, gibt, wenn nötig, wieder ÄDTA-Lösung hinzu, rührt weitere 5 min und läßt noch 1 Tr. Maßlösung zufließen. Ändert sich dabei noch einmal die Farbe, so wird dieser Tropfen dazugezählt. — *Tellur.* Die Einwaage mit 100—120 mg Te löst man unter Erwärmen in 10 ml Salpetersäure (1 + 1), verdünnt mit 40 ml Wasser, kocht 1 min und läßt abkühlen. Die Lösung versetzt man mit 1 g Harnstoff, 140 ml Schwefelsäure (1 + 6) und 50 ml $K_2Cr_2O_7$-Lösung (4,611 g in 2 l; 1 ml entspricht 3 mg Te). Nach 30—45 min gibt man zur Lösung 10 ml 0,1 m Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung (78,4 g in 900 ml H_2O + 100 ml konz. Schwefelsäure auf 2 l verdünnt), 5 ml Phosphorsäure (D 1,75) und 10 Tr. einer 0,3%igen Lösung von Bariumdiphenylaminsulfonat und titriert mit der Dichromatlösung bis zum Umschlag nach Purpurrot. Am gleichen Tag bestimmt man jeweils den Verbrauch der Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung an Dichromat, indem man zu 10 ml Salpetersäure (1 + 1) 40 ml Wasser, 1 g Harnstoff, 140 ml Schwefelsäure (1 + 6), 50 ml Wasser, 10 ml Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung, 5 ml Phosphorsäure und 10 Tr. Bariumdiphenylaminsulfonatlösung gibt und mit Dichromat titriert. Dieser Blindwert wird abgezogen. — *Bei Gegenwart von Sb* löst man in 5 ml Salpetersäure (1 + 1), dampft zur Trockne ein, löst unter Erwärmen in wenig Salzsäure (D 1,18), spült die Gefäßwand mit Wasser ab, gibt so viel Salzsäure hinzu, daß wieder alles gelöst ist und dampft ein, bis die Lösung nicht mehr nach HCl riecht. Dann fügt man 10 ml Salzsäure hinzu, erwärmt im bedeckten Becherglas bis alles gelöst ist, gibt eine Lösung von 1 g Weinsäure in 40 ml heißem Wasser hinzu und erhitzt bis nahe zum Sieden. Dann versetzt man die Lösung unter Rühren mit 15 ml frisch bereiteter gesätt. SO_2-Lösung, 10 ml frisch bereiteter 15%iger Hydraziniumchloridlösung und nochmals 25 ml SO_2-Lösung und kocht 5 min, um einen flockigen Niederschlag zu erhalten. Nach 15 min saugt man das Tellur durch Glasfiltertiegel Nr. 4 ab und wäscht erst mit heißer verd. Salzsäure (1 + 49) und dann mit heißem Wasser. Den Rückstand löst man in insgesamt 10 ml Salpetersäure (1 + 1), wäscht den Tiegel mit heißem Wasser, kocht die Lösung 1 min und arbeitet nach dem Abkühlen weiter wie oben beschrieben. — *Jod.* Zu 0,5 g der Probe gibt man 4 ml Wasser und 5 ml Salpetersäure (D 1,42) und leitet Wasserdampf hindurch. Das Destillat wird in 5 ml 5%iger Natronlauge + 10 ml Wasser aufgefangen. Wenn etwa 30 ml übergegangen sind, bringt man das Destillat in einen 150 ml-Schliffkolben, spült mit Wasser nach und gibt eine Lösung von 10 Tr. Brom in 4 ml einer Lösung von 40 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ in 400 ml Eisessig und anschließend 5 ml einer Lösung von 80 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ in 400 ml Wasser hinzu. Nach 1 min läßt man 90%ige Ameisensäure zutropfen bis das gesamte Brom reduziert ist (Methylrot darf nicht mehr entfärbt werden), versetzt die Lösung mit 0,2 g KJ

und 2 ml Schwefelsäure (1 + 6), verschließt den Kolben, schüttelt und titriert nach 5 min mit 0,01 n Thiosulfatlösung gegen Stärke. — *Antimon.* In das Filtrat der Tellurfällung leitet man H_2S, löst den Niederschlag aus Antimon- und Wismutsulfid in einer Mischung aus Schwefelsäure und Kaliumsulfat, reduziert mit SO_2 zu Sb^{III} und titriert mit $KMnO_4$-Lösung in einem schwefel- und salzsauren Medium. — *Selen.* Man löst die Probe in Salpetersäure, dampft zur Trockne ein, nimmt mit Salzsäure (3 + 1) wieder auf und reduziert in der Kälte mit SO_2 zu elementarem Selen, welches nach dem Filtrieren und Trocknen gewogen wird. Tellur wird dabei nicht reduziert.

[1] Analyst **85**, 815—822 (1960). Res. Labs., The General Electric Company Ltd., Wembley (England). G. Denk

Zur Bestimmung von Verunreinigungen in Selen empfehlen Z. G. Fratkin und N. G. Polivanova[1] die emissionsspektroskopische Untersuchung der Proben ohne vorherige chemische Anreicherung[2], wobei der relative Fehler der Analysenwerte etwa 20—25% beträgt. Tab. gibt für drei verschiedene Verfahren die verwendeten Linien und die Empfindlichkeiten an.

Tabelle

Element	Analysenlinien	Empfindlichkeit (%)		
		I*	II*	III*
Ag	3280,68	0,00001	—	0,000003
Al	3092,71	0,0003 bis 0,0001	—	—
Bi	3067,72	0,00003	—	0,00001
Cd	2288,02	0,00003	0,00001	—
Co	3453,51	0,0003	—	0,00003
Cu	3247,54 3273,96	0,00001	—	0,000003
Fe	2599,40	0,0003	0,0001	—
Ga	2943,64	0,0003	—	0,00003
Hg	2536,52	0,0003	0,00003	—
In	3256,09	0,0003	—	0,00001
Mn	2798,27 2801,06	0,00003	—	0,00001
Ni	3414,77 3050,82	0,0001	—	0,00003
Pb	2833,07	0,0003	—	0,00003
Sb	2598,06	0,0003	0,0001	—
Sn	2839,99	0,0002	—	0,00003
Te	2385,76	0,001	0,0001	—

* I = Wechselstrombogen 8 A; II = Wechselstrombogen 18—19 A; III = Gleichstrombogen 15 A.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1372—1374 (1960) [Russisch]. Allunions-Forsch.-Inst. f. chem. Reagentien, Leningrad (UdSSR). — [2] Koch, O. G.: Mikrochim. Acta **1958**, 402; vgl. diese Z. **166**, 309 (1959). H. Wunderlich

Die spektrographische Bestimmung von Spurengehalten an Arsen in Wolfram und Wolframverbindungen beschreibt T. J. Veleker[1]. Das Analysenmaterial wird bei 650—700° C in 30 min zu Wolframtrioxid oxydiert und mit einer Mischung aus gleichen Teilen von Graphitpulver und Zinkoxid (mit 0,5% Sb_2O_3) als Puffer

vermischt (250 mg auf 650 mg Probe). Diese Analysenmischung wird aus der abgedeckten Bohrung der als Anode geschalteten Trägerelektrode im Gleichstromdauerbogen 300 V/12 Amp. verdampft und angeregt. In einer Untersuchung über die Abhängigkeit des ermittelten Arsengehaltes von der Oxydierungstemperatur ergibt sich ein deutlicher Abfall bei Temperaturen oberhalb 700° C. In Beobachtungen mit bewegter Platte wird festgestellt, daß die Schwärzungen der Sb-Linie 2288,986 Å und der As-Linie 2288,12 Å nach 20—30 sec über ein Maximum laufen und nach 30—40 sec verschwinden. Daraus ergibt sich eine Gesamtbelichtung von 50 sec ohne Vorbrennzeit. Die Auswertung erfolgt über Eichkurven mit dem Linienpaar As 2288,12/Sb 2288,986.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1181—1182 (1960). Chem. Met. Div., Sylvania Electric Products Inc., Towanda, Pa. (USA). J. van Calker

Rhenium in Legierungen bestimmen D. I. Rjabčikov, V. A. Zarinskij und I. I. Nazarenko[1] durch potentiometrische Titration mit einer Chrom(II)-salzlösung, die das Rhenium von der 7wertigen zur 4wertigen Stufe reduziert. Die untersuchten Legierungen enthielten Ni, Co, Cr, Fe, V, Ti, Cu, Mn, Mo in sehr verschiedenen Anteilen. — *Arbeitsweise.* 0,5 g Probegut löst man in einem Gemisch von 5 ml konz. Salpetersäure und 5 ml konz. Salzsäure unter Erwärmen, engt auf dem Wasserbad auf 2—3 ml ein, setzt etwas Wasser und 2 ml konz. Schwefelsäure zu und verdampft abermals auf dem Wasserbad. Man setzt die Verdampfung bis zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure unter schwachem Erwärmen so lange fort, bis sich dichte, weiße SO_3-Dämpfe zeigen. (Bei Einhaltung dieser Bedingungen tritt praktisch kein Rheniumverlust ein.) Den Salzrückstand löst man unter Erwärmen in 50 ml Wasser und führt danach die übliche Ammoniakfällung (für Cr-, V-, Ti- und Fe-Legierungen) oder eine Laugenfällung aus heißer 5%iger Lösung (für Co-, Ni- und Cu-Legierungen) durch. Die Filtrate werden bis auf ein kleines Volumen verdampft und Säuren so lange zugesetzt, bis Lackmuspapier neutral reagiert. Danach setzt man konz. Schwefelsäure bis zu einer Konzentration von 5 n zu (7 ml konz. H_2SO_4 auf 50 ml Endvolumen). Zur Titration bringt man aliquote Anteile von 5, 10 oder 20 ml je nach dem Rheniumgehalt in das Titrationsgefäß, durch das man einen gereinigten Stickstoffstrom leitet, und erhitzt auf 80° C. Als Katalysator zur Rheniumreduktion setzt man einen KJ-Kristall zu (ca. 1 mg). Die $CrSO_4$-Lösung läßt man aus einer 10 ml-Mikrobürette zufließen. Als Indicatorelektrode dient ein Platinblech (0,2×1 cm), als Vergleichselektrode die gesätt. Kalomelelektrode (bei Annäherung an einen Potentialsprung muß man die Lösung tropfenweise zusetzen). Bei Anwesenheit von Molybdän wird die Titration bis zum zweiten Potentialsprung auf der Platin-Indicatorelektrode durchgeführt. Die Differenz der Volumina der $CrSO_4$-Lösung zwischen dem zweiten und dem ersten Potentialsprung entspricht derjenigen $CrSO_4$-Menge, die auf die Rheniumtitration entfällt.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 752—754 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadskij-Inst. Geochem., Anal. Chem., Akad. Wiss., Moskau (UdSSR). S. Eckhard

Eisen, Stahl. *Eine zusammenfassende Darstellung über die Neutronenaktivierungsanalyse und ihre Anwendung in der Stahlanalyse* wird von W. Reiser und H. Schneider[1] gegeben. Nach einer Behandlung der Grundlagen des Verfahrens, einem Vergleich der Nachweisempfindlichkeiten der Aktivierungsanalyse mit denen anderer Bestimmungsverfahren (für 40 Elemente) und einem Überblick über γ-Spektrometer-Anordnungen beschreiben die Verff. eigene Versuche zur Analyse von Stahlproben. Drei Proben (jeweils etwa 0,4 g) wurden 40 min lang bei einem Fluß von $3 \cdot 10^{11}$ n · cm^{-2} · sec^{-1} bestrahlt, wobei eine Probe als Eichstandard

bekannter Zusammensetzung diente. Durch Aufnahme der γ-Spektren der Proben mit einem 100-Kanal-Impulshöhenanalysator zu verschiedenen Zeiten (etwa 4, 8 und 20 Std nach Bestrahlungsende) wurden die Gehalte an Mn (1,2 bzw. 0,52%), Cu (0,43 bzw. 0,25%) und Cr (17,5 bzw. 0,53%) bestimmt; eine 5 Monate nach der Bestrahlung durchgeführte Aufnahme der γ-Spektren der Restaktivitäten ergab außerdem die Anwesenheit von Co (etwa 0,7 bzw. 0,3%). Die mögliche Fehlerbreite der Mn- und Cr-Bestimmung wird mit etwa 10% angegeben, während sie bei der Cu-Bestimmung infolge einer Überlagerung des Cu-Photopeaks durch eine unbekannte Aktivität 10—20% betragen dürfte.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **32**, 31—38 (1961). Physikalisches Inst., Univ. Gießen. K. H. Neeb

0,0002—0,002% Blei und 0,005—0,02% Kupfer in Eisenproben lassen sich nach einer polarographischen Methode von N. Tajima und M. Kurobe[1] wie folgt in 40 min bestimmen: Man löst 1 g der Probe in einer Mischung aus 15 ml Salzsäure 5 ml Salpetersäure und 5 ml Wasser, dampft zur Trockne ein, nimmt in 6 n Salzsäure auf, filtriert, extrahiert aus dem Filtrat mit je 30 ml Methylisobutylketon das Eisen in 2 Stufen, dampft die wäßrige Phase auf 2 ml ein, erhitzt zur Zerstörung organischer Stoffe mit Salpetersäure, dampft wiederum ein, setzt 2,5 ml Salzsäure zu, verdünnt mit Wasser auf 25 ml und polarographiert. 1% Mangan oder Chrom sowie 0,1% Arsen stören nicht. Noch 0,0005% Blei lassen sich neben 0,1% Kupfer bestimmen.

[1] Jap. Analyst **9**, 801—806 (1960 [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Toyada Automatic Loom Works Ltd. (Japan). Klaus Brodersen

Vor der Bestimmung des Titans in Stahl nach der Wasserstoffperoxidmethode trennen es V. T. Athavale, M. N. Nadkarni und C. Venkateswarlu[1] als Fluoridkomplex mit einem Ionenaustauscher ab. — *Arbeitsweise.* 0,2 g Probegut werden mit 10 ml konz. Salzsäure unter Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure gelöst und auf dem Wasserbad zur Trockne eingeengt. Dann fügt man 2 ml konz. Salzsäure zu, überführt in ein Polyäthylengefäß, gibt 4 ml 40%ige Flußsäure zu, verdünnt auf 200 ml und gibt mit 2,5 ml/min auf die Amberlite IRA-400-Austauschersäule. Man wäscht mit 200 ml Waschflüssigkeit (2 ml Salzsäure und 4 ml Flußsäure auf 200 ml) und dann 50 ml Wasser. Das Titan wird mit der gleichen Geschwindigkeit durch 25 ml 3 n Salzsäure ausgewaschen, wobei man mit 50 ml Wasser nachspült. Der Titanlösung gibt man 10 ml Schwefelsäure (1:1) zu, raucht ab, verdünnt auf etwa 40 ml, gibt 1 ml 30 Vol-%iges Wasserstoffperoxid zu, füllt auf 50 ml auf und photometriert bei 425 nm. — Bei der Titanbestimmung in Standard-Stahlproben wurden Fehler von +0,001 bis +0,02% gefunden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 438—440 (1960). Analyt. Div., Atomic Energy Establ. Trombay, Bombay (Indien). S. Eckhard

Im Rahmen einer Untersuchung über die Vollständigkeit der Erfassung des Schwefelgehaltes von Hüttenprodukten bei verschiedenen Verbrennungsverfahren ersetzt D. Blazejak-Ditges[1] den Ofenteil eines konduktometrischen Analysengerätes[2], dessen Einsatz für die *Schwefelbestimmung in Stahl* von Koch und Mitarb.[3] beschrieben wurde, durch die von M. Pontet und R. Boulin[4] mitgeteilte Verbrennungseinrichtung; mit dieser werden um etwa 7% höhere Schwefelwerte gefunden als nach Holthaus-Seuthe[5]. Der Einsatz der Pontetschen Apparatur erbrachte am konduktometrischen Analysengerät nicht die erwartete Erhöhung der Schwefelwerte. Verf. führt dies auf den starken und gleichbleibenden Pumpensog des Schmidts-Baasch-Gerätes zurück, durch den es weder zur Bildung von SO_3 noch zu einer Absorption an den Oxidbeschlägen kommen kann, so daß infolgedessen der

Schwefel 100%ig in der Vorlage absorbiert wird. Auf Grund der guten Ergebnisse wird das Verbrennungsverfahren nach HOLTHAUS dahin abgewandelt, daß die Verbrennungsgase mit einer Wasserstrahlpumpe laufend abgesaugt werden. Es wird gezeigt, daß so im Zusammenhang mit einer einfachen maßanalytischen Bestimmung ein Verfahren gewonnen wurde, bei dem der stöchiometrische Gehalt der Maßlösung der Berechnung des Schwefelgehaltes zugrunde gelegt werden kann.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **31**, 717—722 (1960). — [2] SCHMIDTS, W., u. D. BAASCH: Entwicklung einer chemisch-physikalischen Apparatur zur Bestimmung kleinster Kohlenoxidkonzentrationen. (Forschgs. ber. des Wirtschafts- u. Verkehrsmin. NRW.) Nr. 67 Köln/Opladen 1954. — [3] KOCH, W., S. ECKHARD u. H. MALISSA: Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 543 (1958); vgl. diese Z. **167**, 383 (1959). — [4] Chim. analytique **36**, 98 (1954); vgl. diese Z. **144**, 219 (1955). — [5] Hdbch. f. d. Eisenhüttenlab. Bd. 2 S. 56, Düsseldorf 1941. S. ECKHARD

Für die Bestimmung geringer Kobaltgehalte in nichtrostenden Stählen entfernen D. MONNIER, W. HAERDI und J. VOGEL[1] die störenden Begleitelemente durch Extraktion mit Äther, durch Ionenaustausch und durch Extraktion des Kobaltdithizonats mit Äther. Die Bestimmung erfolgt *photometrisch mit Nitroso-R-Salz* oder polarographisch (in diesem Falle entfällt die Dithizonextraktion). Zu der Probenlösung wird Kobalt-60 zugesetzt, aus dessen Aktivitätsabfall die Verluste bei der Kobaltabtrennung (bis zu 35%) ermittelt und bei der Gehaltsbestimmung berücksichtigt werden. Beim photometrischen Verfahren werden Arbeitsweisen für Einwaagen von 100 und 1 mg mitgeteilt. Die Nachweisgrenze beträgt beim Makroverfahren $2 \cdot 10^{-8}$ g und beim Mikroverfahren $5 \cdot 10^{-9}$ g, die relative Genauigkeit ist mit 4 bzw. 8% angegeben. Beim *polarographischen Verfahren* (10 mg Einwaage) sind die entsprechenden Werte 10^{-7} g und 6%.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 577—584 (1960). Lab. Chim. Minér., Chim. Analyt. et Microchim., Univ. Genf (Schweiz). A. STETTER

Die spektrographische Bestimmung von Aluminium, Kobalt, Kupfer und Nickel in Magnetlegierungen beschreibt E. S. KUDELJA[1]. Die Anregungs-, usw. -Bedingungen sind: Quarzprisma, Hochfrequenzfunken, 0,8 A; 4000 V an der Sekundärwicklung des Transformators; $L = 0{,}01\ \mu$F bzw. 120 pF im Shunt zur Bogenstrecke; Elektrodenabstand 0,8—1,0 mm, Vorfunkdauer 40 sec. Die Auswertung erfolgt nach der 3-Standard-Methode. Analysenlinien (Å) und Erfassungsgrenzen: Al 3082,155/Fe 3047,605 (4—16%); Co 2663,529/Fe 2664/664 (11—35%); Cu 3273,962/Mg 3329,930 (0,6—6%) und Ni 2336,586/Fe 2332,796 (6—28%). Für die Aluminiumbestimmung kann auch die Linie Mg 3091,077 Å herangezogen werden. Der mittlere relative Fehler beträgt 1,5—5%.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1128—1129 (1960) [Russisch]. Inst. f. Metallokeramik u. Sonderlegierungen, Akad. Wiss. UkrSSR. H. WUNDERLICH

Die Extraktion von Eisen in Form seines Acetessigesterkomplexes mit Chloroform, welche im Bereich von p_H 5—6 quantitativ verläuft, verwenden S. E. KREJMER, A. V. STOGOVA und A. S. LOMECHOV[1] zur *Bestimmung des Eisengehaltes in Kathodennickel.* 1 g der Probe wird in 25 ml dest. Salpetersäure (3:2) gelöst und so eingeengt, daß die Lösung durch Zugabe von 0,5—1,0 ml 25%iger Natriumacetatlösung auf p_H 5—6 gebracht werden kann. (Zu große Natriumacetatgehalte führen bei der Extraktion zu Verlusten.) Dann versetzt man mit 30 ml Puffergemisch (p_H 5,57 ≙ 100 ml 0,2 n Essigsäure + 900 ml 0,2 n Natriumacetatlösung) und 2 ml Acetessigester. Mit 10 ml Chloroform wird dann 5 min geschüttelt. Die organische Phase wird in einen 25 ml-Meßkolben abgelassen. Man

extrahiert noch zweimal mit kleineren Chloroformmengen und füllt die vereinigten Extrakte mit Chloroform zur Marke auf. Der Eisengehalt wird dann durch Messung der Extinktion der orangegefärbten Lösung bei 450 nm (Blaufilter) an Hand einer Eichkurve ermittelt. Die Nachweisgrenze ist 25 µg Fe/ml. — Das Verfahren kann auch zur *Eisenbestimmung in metallischem Kobalt oder in Kobaltoxid* dienen. Kupfer stört die Eisenbestimmung. Es kann aber durch Zugabe von (4 g) Ammoniumrhodanid maskiert werden.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1104—1106 (1960) [Russisch]. Kombinat „Severonikel" (UdSSR). H. WUNDERLICH

Für die Bestimmung von Kobaltspuren in Nickel trennen V. T. ATHAVALE, S. V. GULAVANE und M. M. TILLU[1] das Kobalt durch Extraktion mit Tributylphosphat vom Nickel ab und bestimmen es dann mit Nitroso-R-Salz. — *Arbeitsweise.* 10 ml Lösung mit 1 g Nickel werden zur Trockne eingeengt und mit 10 ml Salzsäure (D 1,16) aufgenommen. Nach dem Abkühlen wird durch Spülen mit 10 ml Salzsäure in einen 100 ml-Scheidetrichter übergeführt und 2 min mit 40 ml Tributylphosphat (als 40%ige Terpentinlösung) geschüttelt. Nach dem Absitzen wird die organische Phase abgetrennt und die Extraktion noch dreimal wiederholt. Das Kobalt wird aus den gesammelten organischen Phasen mit 4mal 40 ml Wasser ausgewaschen. Die Lösung wird zur Trockne eingeengt und zur Zerstörung von organischer Substanz mehrfach mit Salpetersäure und einigen Tropfen Wasserstoffperoxid eingeengt. Die Lösung wird schließlich auf dem Wasserbad völlig eingetrocknet und mit 10 ml Wasser aufgenommen. Verff. bestimmten in dieser Lösung das Kobalt spektralphotometrisch im Beckman DU-Photometer bei 520 nm nach einer ASTM-Vorschrift[2], wobei sie jedoch die angegebene Reagensmenge verdoppelten. Auf Grund des Verteilungskoeffizienten bei der Extraktion werden 96,88% des Kobalts theoretisch erfaßt, bei der praktischen Analyse wurden 95—96% wiedergefunden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 487—490 (1960). Anal. Div., Atomic Energy Establ. Trombay, Bombay (Indien). — [2] ASTM, Designation E 39—49T, issued 1949 (1950), 209. S. ECKHARD

Die Verwendung von ÄDTA bei der Analyse von Bleiakkumulatorfüllungen und von Mennige behandeln in einer ausführlichen Arbeit N. A. FILIPPOVA und T. F. DUBROVSKAJA[1]. Nach einer kritischen Besprechung der bisher vorliegenden Verfahren geben sie folgende Arbeitsvorschriften an. *1. Bestimmung des Bleisulfatgehaltes der aktiven Akkumulatormasse. a)* Soda-Methode (für Anoden- und Kathodenmaterial): 0,5—2,5 g werden mit 100 ml einer 10%igen Sodalösung unter Rühren 30 min lang zum Sieden erhitzt. Dann filtriert man ab und wäscht den Rückstand 2—3mal mit heißer Sodalösung und 2—3mal mit heißem Wasser. Das Filtrat wird (gegen Methylorange) angesäuert und mit 3 ml Salzsäure (1:1) versetzt. Man erhitzt zum Sieden und versetzt mit 10—15 ml einer heißen 10%igen Bariumchloridlösung, man läßt 1—1,5 Std bei 50—60°C stehen, filtriert den ausgefallenen Niederschlag ab und wäscht, bis das Waschwasser keine Chlorionen mehr enthält. Den Niederschlag löst man unter Erwärmen in 40 ml 0,1 n ÄDTA-Lösung, 30 ml Ammoniak (25%ig) und 40—50 ml Wasser. Nach vollständiger Lösung läßt man erkalten, versetzt mit 15 ml Ammoniak-Ammoniumchloridpuffer, 10 ml 0,02 n Magnesiumkomplexonatlösung sowie einer Spatelspitze Indicator (Eriochromschwarz:Kochsalz = 1:100) und titriert mit Magnesiumsulfatlösung bis zum Indicatorumschlag von Blau nach Violett. — *b) Säure-Methode* (für Kathodenmasse). Zu 0,5—2,5 g der Probe gibt man 15—20 ml Salzsäure (1:1), 25 ml Wasser und einige Zinkspäne. Man erhitzt bis zur vollständigen

Zementation des Bleis, die durch Zugabe frischer Zinkspäne kontrolliert wird; wobei letztere blank bleiben müssen. Man filtriert ab, wäscht mit Wasser und versetzt das Filtrat mit 3 ml Salzsäure 1:1. Die weitere Analyse verläuft wie oben für das Filtrat des Sodaauszuges angegeben. — 2. *Bestimmung des Gesamtblei- und Bleidioxidgehaltes. a) Bleidioxid*: 0,2 g der gepulverten Probe werden in einem 250 ml Schliffkolben mit 10—15 ml einer frisch zubereiteten 20%igen Lösung von Kaliumjodid versetzt. Man gibt 30 ml 0,1 ÄDTA-Lösung sowie 15 ml 5%ige Essigsäure hinzu und verschließt den Kolben. Dann wird bis zur vollständigen Lösung des Bleidioxids geschüttelt und anschließend das freigewordene Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert. *b) Bestimmung des Gesamtbleigehaltes*: Zu der austitrierten Lösung gibt man dann 15 ml Ammoniak 10%ig, 10 ml 0,02 n Magnesiumkomplexonatlösung sowie Indicatorgemisch (Eriochromschwarz:Kochsalz = 1:100) und titriert den Überschuß an ÄDTA mit 0,1 n Magnesiumsulfat-Lösung zurück.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**. 711—716 (1960) [Russisch]. Zweigstelle d. Inst. f. Akkumulatorenforsch. (UdSSR). H. WUNDERLICH

Bei der Rückgewinnung des Urans aus Edelstahl-Urandioxid-Brennstoffelementen benutzte Analysenverfahren beschreibt G. A. HUFF[1]. In der mit 13 Photographien der Einrichtungen des beiden Laboratoriums versehenen Arbeit werden die von DYKES u. Mitarb.[2] für die Aufbereitung von Aluminium-, Uran- und Zirkonium-Uranelementen angegebenen Verfahren übertragen. Nach dem Lösen der Stäbe in Schwefel- und Salpetersäure wird das Uran durch eine Extraktion mit 10% Trioctylphosphat in Kerosin abgetrennt; die Bestimmung erfolgt dann massenspektrometrisch nach der Isotopenverdünnungsmethode von INGHRAM[3], wie sie von DUFFY und Mitarb.[4] ausführlich beschrieben wurde. Die einzelnen Fraktionen des Aufbereitungsprozesses und die benutzten Lösungsmittel werden nach verschiedenen Methoden (Tabelle in der Originalarbeit) auf Uran sowie Spaltprodukte untersucht.

[1] Talanta (London) **6**. 105—111 (1960). Phillips Petroleum Co., Atomic Energy Div., Idaho Falls, Idaho (USA). — [2] DYKES, F. W., R. D. FLETCHER, E. H. TURK, J. E. REIN u. R. C. SHANK: Analyt. Chemistry **28**. 1984 (1956); vgl. diese Z. **156**, 43 (1957). — [3] INGHRAM, M. G.: J. physic. Chemistry **57**. 809 (1953). — [4] DUFFY, W. E., C. V. WHEELER u. T. D. MORGAN: U. S. Atomic Energy Commission, IDO-14318 (1955). S. ECKHARD

Die quantitative spektrochemische Bestimmung von Elementen geringer Konzentration in Silicatgestein mit zwei Bezugselementen beschreiben H. HAMAGUCHI, R. KURODA und R. NAKAGAKI[1]. Sie gehen von der Tatsache aus, die schon L. H. AHRENS[2] berücksichtigte, daß die in kleinen Konzentrationen vorliegenden Elemente zweckmäßigerweise in 2 Gruppen aufgeteilt werden, nämlich leicht verdampfende und schlecht verdampfende, die in verschiedenen Arbeitsgängen bestimmt werden müssen. Die Verff. stellen nun fein pulverisierte Mischungen der Analysenmaterialien mit gleichen Mengen Kohlepulver her, denen als Bezugssubstanzen 0,5% Antimon III-oxid für die Gruppe der leichtverdampfenden Elemente, nämlich Ga, Pb und Sn und 0,04% reines Palladium für die schlecht verdampfende Gruppe, nämlich Sc, Cr, V, Ni und Co zugesetzt werden. Bezugslinien sind Sb 2877,915 Å mit den Analysenlinien *Ga 2943,637* Å, *Pb 2833,069* Å und *Sn 3175,019* Å und Pd 3242,705 Å und Pd 3481,152 Å mit den Analysenlinien *Sc 3604,038* Å, *Cr 3593,488* Å, *V 3183,982* Å, *Ni 3414,765* Å und *Cr 3453,505* Å. Die Analysenmischungen werden aus der Bohrung der unteren Elektrode zwischen Kohleelektroden im intermittierenden Wechselstrombogen mit Hochfrequenz-

zündung bei 210 V/8 A und 100 V/5 A angeregt. Zur Auswertung der Spektren wird entweder ein densitometrisches Verfahren oder die logarithmische Sektormethode verwendet, wobei Eichkurven, die mit synthetisierten Standardmischungen aufgenommen wurden, benutzt werden.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **33**, 901—905 (1960). Dep. Chem., Fac. Sci. Tokyo Univ. of Education, Koishikawa, Tokyo (Japan). — [2] Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicates, p. 74, Pergamon Press., London 1954.

J. VAN CALKER

Zur Bestimmung von Titan, Aluminium, Eisen und Magnesium (0,01 bis 0,0001%) im Steinsalz reichern Z. MARYCZENKO und A. STĘPIEŃ[1] die Metalle zunächst durch Fällung mit 8-Hydroxychinolin unter Verwendung von Calcium als Sammler an. Die Endbestimmung erfolgt dann colorimetrisch. 0,0001—0,005% der Metalle werden auf 20% genau erfaßt. — *Arbeitsvorschrift.* 25—50 g der Salzprobe löst man unter Erwärmen in 10—15 ml 2 n Salzsäure und 120—200 ml Wasser. Ohne das Unlösliche abzufiltrieren gibt man in die 60—70°C warme Lösung soviel 8-Hydroxychinolinlösung (50 g gelöst in 100 ml Eisessig, mit Wasser auf 1 l verdünnt), als dem vorher komplexometrisch bestimmten Calciumgehalt der Probe entspricht (1 mg Ca $\cong$ 10 mg 8-Hydroxychinolin). Man versetzt dann mit Ammoniak bis zu einem p_H-Wert von 9,5—10,5 (Thymolphthalein), hält die Flüssigkeit mit dem Niederschlag etwa 20 min bei 60—70°C, läßt wenigstens 2 Std stehen und filtriert ab. Den Niederschlag wäscht man mit schwach ammoniakalisch gemachtem Wasser. Das Filter mit dem Niederschlag überträgt man in den Fällungsbecher, erhitzt mit 8 ml konz. Schwefelsäure bis zur Schwärzung und starken Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen, versetzt vorsichtig in kleinen Portionen mit konz. Salpetersäure und dann abwechselnd mit konz. Salpeter- und Perchlorsäure. Sobald keine braunen Stickstoffoxide nach Salpetersäurezusatz mehr entstehen, kann die Oxydation der organischen Substanz als beendet angesehen werden. Den durch Eindampfen bis zur Entwicklung weißer Dämpfe erhaltenen Rückstand löst man nach dem Erkalten in 50 ml verdünnter Perchlorsäure (1 + 50) und erhitzt zum Sieden, filtriert durch ein kleines Filter in einen 100 ml-Meßkolben, wäscht mit heißem, mit Perchlorsäure angesäuertem Wasser und ergänzt schließlich mit Wasser zur Marke (*Lösung A*). — *Titanbestimmung.* 10—20 ml Lösung A versetzt man im 50 ml-Meßkolben mit 5 ml 2%iger Ascorbinsäurelösung und 2 ml einer 1%igen Lösung des Dinatriumsalzes der Chromotropsäure in 0,1%iger Ascorbinsäurelösung (im Dunkeln 1 Woche haltbar). Man stellt mit Ammoniak p_H 2—3 ein, ergänzt auf ca. 35 ml mit Wasser und erwärmt auf ca. 70°C. Hierauf fügt man 10 ml Formiatpuffer p_H ~3,0 (57 ml Ameisensäure + 28 g NaOH, im Liter) zu und verdünnt nach dem Abkühlen zur Marke mit Wasser. Nach 15 min mißt man die Absorption hinter Blaufilter gegen eine Blindprobe. — *Aluminiumbestimmung.* 10—20 ml Lösung A versetzt man im 50 ml-Meßkolben mit 2 ml der 2%igen Ascorbinsäurelösung, stellt nach 5 min mit Ammoniak auf p_H ~2 ein, fügt (als Schutzkolloid) 5 ml einer 1%igen Lösung von Polyvinylalkohol in 10%igem Äthanol zu, ferner 10 ml 25%ige Ammoniumacetatlösung und 10 ml 0,2%ige Aluminonlösung und ergänzt mit Wasser zur Marke. Die Absorption mißt man nach 15 min hinter einem Gelbfilter gegen die Blindprobe. — *Eisenbestimmung.* 5—20 ml Lösung A versetzt man im 50 ml-Meßkolben mit 2 ml 2%iger Ascorbinsäurelösung, nach 5 min mit 1 ml 20%iger Ammoniumcitratlösung und stellt mit Ammoniak auf p_H ~4 ein. Hierauf verdünnt man mit Wasser auf etwa 25 ml und gibt 5 ml 0,25%ige o-Phenanthrolinlösung sowie 5 ml 25%ige Ammoniumacetatlösung hinzu. Nach Ergänzung des Gemisches zur Marke mißt man die Absorption (Blaufilter) gegen eine Blindprobe. — *Magnesiumbestimmung.* Zu 5—20 ml Lösung A fügt man im 50 ml-Meßkolben 5 ml 0,04%ige Titangelblösung und 5 ml Polyvinyl-

alkohollösung (Schutzkolloid). Nach Verdünnung auf 25 ml mit Wasser läßt man 1 n Natronlauge bis zur Entfärbung unter Umschütteln und dann noch weitere 2 ml zufließen. Die Absorption mißt man 10 min nach dem Auffüllen der Flüssigkeit mit Wasser zur Marke gegen eine Blindprobe. In diese wie auch in die Eichlösungen gibt man 5 ml einer 1%igen $CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$-Lösung in 0,1 n Natronlauge. — Als Eichlösungen dienen für die verschiedenen Bestimmungen mit Schwefelsäure angesäuerte Lösungen der Metallsulfate (0,1 mg Me/1 ml), die aus TiO_2, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $KFe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ bzw. $MgSO_4$ erhalten werden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 247—259 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Analyt. Abt., Inst. Allg. Chem. Warschau (Polen). H. Freytag

Die Bestimmung des Nitratgehaltes in Salpetern mit Hilfe stark saurer Kationenaustauscher beschreibt I. K. Citovič[1]. Die Lösung der Salpetersalze (NH_4NO_3, KNO_3, $NaNO_3$) wird auf die Austauschersäule gegeben [Verf. verwendet die sowjetischen Austauscher KU-2, SBS und KU-1 (Espatit 1)], im Eluat wird die Salpetersäure mit Natronlauge volumetrisch bestimmt: 1 g der fein verriebenen Salpeterprobe wird in 25 ml bidest. Wasser gelöst, filtriert und zu 100 ml aufgefüllt. 20 ml der Auffüllung werden auf die Trennsäule gegeben (Kationenaustauscher in der H-Form Korngröße 0,5—1,0 mm, Füllhöhe 10 cm, Kolonnendurchmesser 1 cm) und mit 30 ml bidest. Wasser nachgewaschen. Die Durchflußgeschwindigkeit beträgt 2 ml/min. Das Eluat wird mit Natronlauge gegen Methylorange oder Methylrot titriert, aus dem Verbrauch an Natronlauge läßt sich unter Berücksichtigung der in der Probe gegebenenfalls vorhandenen freien Säure der Nitratgehalt berechnen.

[1] Ž. prikl. Chim. **33**, 2362—2364 (1960) [Russisch]. Landwirtschaftl. Inst. des Kuban (UdSSR). H. Wunderlich

Flammenphotometrische Natriumbestimmung in Erdalkalicarbonaten. Nach Untersuchungen von J. M. Hibbs und G. W. McDonald[1] stören Barium, Calcium und Strontium die Analyse bei Verwendung eines Filterphotometers (EEL-Flammenphotometer). Deshalb fällen die Verff. vor der Analyse die Erdalkalien mit Ammoniumcarbonat aus. In einer Voruntersuchung haben sie sich davon überzeugt, daß bei Gehalten von 0—250 µg Natrium in 0,25 g Erdalkalicarbonat kein Natrium zusammen mit den Erdalkalien ausfällt. — *Arbeitsvorschrift.* Eine geeignete Menge Erdalkalicarbonat oder -oxid wird in 5 n Salpetersäure gelöst und mit dest. Wasser auf 5 ml aufgefüllt. Die Lösung wird auf 60° C aufgewärmt und mit 2,5 ml einer 10%igen wäßrigen Ammoniumcarbonatlösung versetzt. Nach dem Abkühlen und 10 min Stehen wird der Niederschlag abzentrifugiert und mit kaltem Wasser gewaschen. Die überstehende Lösung und das Waschwasser werden gekocht, um Kohlendioxid auszutreiben, auf 25 ml aufgefüllt und flammenphotometrisch untersucht.

[1] Analyst **85**, 846—847 (1960). A. E. I. Res. Lab., Harlow, Essex (England). F. Rosendahl

Zur spektralanalytischen Bestimmung von Goldspuren in Erzen und Mineralien gibt F. Macher[1] folgende *Arbeitsvorschrift:* 100 g der fein gepulverten Probe werden in einem dicken Graphittiegel, dessen Poren mit einer Lösung von Plexiglas in Chloroform gedichtet wurden, mit Fluß- und Schwefelsäure aufgeschlossen, die Lösung wird eingedampft, der Rückstand 3mal mit Königswasser eingetrocknet und mit konz. Salzsäure aufgenommen. Nach Verdünnen wird filtriert, die Lösung mit Weinsäure versetzt, mit Ammoniak bis zu schwach saurer Reaktion vermischt. Nun gibt man goldfreies Bleiacetat zur Lösung und fällt mit Schwefelwasserstoff das Gold mit dem Bleisulfid. Der Niederschlag wird in heißer Salzsäure in einem

Gefäß gelöst, dessen unteren Teil ein aus Kaolin bei 1400° C gebrannter Tiegel bildet. Hier wird nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet und der Niederschlag durch Zentrifugieren von der Lösung getrennt. Der Niederschlag wird im Wasserstoffstrom geglüht. Das reduzierte Blei wird größtenteils abgetrieben und der restliche Regulus im Abreißbogen verdampft und spektroskopisch untersucht. In einem Biotit konnte ein Goldgehalt von $1{,}58 \cdot 10^{-9}\%$ festgestellt werden.

[1] Magyan. Kémiai Folyóirat **66**, 507—508 (1960) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Techn. Univ. Sopron (Ungarn). J. Plank

Zur polarographischen Bestimmung von Zink und Blei in Erzen mit Wechselstrom haben K. Itsuki und M. Nagao[1] als *Vorschrift* angegeben: Das Erz wird in salzsaure Lösung übergeführt, Eisen wird mit Hydroxylaminhydrochlorid reduziert, die Lösung auf einen Salzsäuregehalt von 1 n gebracht und auf Blei polarographiert. Eine entsprechend auf einen Gehalt von 1 m an KCl gebrachte Lösung wird auf Zink polarographiert. Die Methode hat den Vorteil, daß relativ große Mengen an Fe, Cu, Mn und Zn bzw. Pb nicht stören. Die Ergebnisse stimmen mit Analysen durch Polarographie mit Gleichstrom gut überein.

[1] Jap. Analyst **9**, 836—840 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Mitsubishi Metal Mining Co., Ltd., Okasa Refinery, (Japan). K. Cruse

Die polarographische Bestimmung geringer Cadmiumgehalte in Erzen gelingt nach L. T. Martynova und V. G. Sočevanov[1], wenn Cadmium zuvor als Chlorokomplex an einem Anionenaustauscher (Verff. verwenden „EDE-10p") von Kupfer, Eisen, Aluminium und Nickel getrennt wird. Die beste Trennung wird erreicht, wenn eine Lösung der aufgeschlossenen Probe (0,5—1 g) in 2—3 n Salzsäure auf die Austauschersäule gegeben wird. Man wäscht so lange mit 2 n Salzsäure nach, bis im Eluat kein Eisen mehr nachzuweisen ist. Dann wird das absorbierte Cadmium mit 0,05 n Salzsäure eluiert. Dem Eluat (250 ml) setzt man 3 ml 1 m $CaCl_2$-Lösung zu und neutralisiert mit Soda gegen Phenolphthalein. Den ausfallenden Niederschlag der Carbonate läßt man 18 Std stehen, filtriert ab, wäscht 2—3mal mit Wasser und löst mit einem geringen Volumen Salzsäure (1:1). Diese Lösung wird vorsichtig zur Trockene eingeengt. Den trockenen Rückstand löst man in 2—3 Tr. Salzsäure, gibt 25 ml Ammoniumchlorid-Ammoniakpuffer und 100—150 mg Natriumsulfit zu, mischt und polarographiert nach 10—15 min.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 792—793 (1960) [Russisch]. Allunions. Inst. f. mineral. Rohstoffe (UdSSR.) H. Wunderlich

Für die komplexometrische Bestimmung von Aluminium in Silicaten trennen I. A. Voinovitch und A. Lefranc-Kouba[1] nach der Abscheidung der Kieselsäure Eisen und Titan mit Kupferron ab, geben einen Überschuß an ÄDTA hinzu und titrieren mit Zinkchlorid zurück. — *Ausführung.* 1 g der Probe schmelzt man im Platintiegel mit 7—8 g Natriumkaliumcarbonat, nimmt mit Wasser auf, gibt 40 ml Salzsäure (D 1,19) hinzu und oxydiert mit gesättigtem Bromwasser. Man dampft zur Trockene ein, erwärmt 30 min auf 110° C, gibt zum Rückstand 40 ml konz. Salzsäure, kocht 5 min und spült die Wände der Schale und das Uhrglas mit verd. Salzsäure (1 + 3) ab. Nach völliger Auflösung erwärmt man auf 70° ± 5° C, tropft 10 ml frisch bereitete 3%ige Gelatinelösung von gleicher Temperatur hinzu, filtriert nach 5 min und wäscht mit kochendem Wasser, welches etwas Salzsäure und Gelatine enthält. Den Rückstand raucht man nach dem Glühen in üblicher Weise mit Flußsäure-Schwefelsäure ab, schließt den verbleibenden Rest mit $KHSO_4$ auf, gibt die Lösung in Wasser zum Filtrat der Kieselsäure und verdünnt im Meßkolben auf 500 ml. 50 ml dieser Lösung versetzt man mit 3,5 ml konz. Salzsäure; die Lösung soll dann etwa 1,5 n an HCl sein. Nach dem Abkühlen auf 6—8° C fällt man mit

frisch bereiteter, wäßriger, 6%iger Kupferronlösung von 5—8°C Fe und Ti aus, filtriert nach einigen Minuten, wäscht 4—5mal mit 10 ml einer Lösung, die in 100 ml 13 ml konz. Salzsäure und 2 ml der Kupferronlösung enthält und extrahiert aus dem Filtrat das überschüssige Kupferron (möglichst etwa 1 ml) durch Rühren mit 5—8 ml Chloroform. Ohne die Chloroformschicht abzutrennen, neutralisiert man die Lösung mit Ammoniak (D 0,90—0,92) gegen Helianthin, säuert mit einigen Tropfen konz. Salzsäure wieder an, gibt je nach dem Gehalt an Al_2O_3 10—25 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung und soviel Pufferlösung (80 g Ammoniumacetat + 60 ml Eisessig im Liter) hinzu, daß die Lösung wieder gelb wird und noch 10 ml Überschuß, kocht 10 min und kühlt im fließenden Wasser ab. Die Lösung versetzt man mit dem gleichen Volumen Alkohol und einigen Tropfen einer frisch bereiteten 0,025%igen Lösung von Dithizon in Alkohol bis die Lösung grün ist. Wird sie braun, so fügt man noch mehr Alkohol hinzu. Dann titriert man den Überschuß an ÄDTA mit 0,05 m $ZnCl_2$-Lösung zurück bis zum Umschlag nach Rot. Die ÄDTA-Lösung wird gegen die Zinkchloridlösung eingestellt.

[1] Chim. analytique **42**, 543—548 (1960). Soc. Franç. Céramique., Lab. Chim., Paris (Frankreich). G. Denk

Zur Bestimmung kleiner Scandiumgehalte in Gesteinen und Meteoriten kann nach D. M. Kemp und A. A. Smales[1] vorteilhaft die Neutronenaktivierungsanalyse herangezogen werden. — *Arbeitsweise.* Nach Beendigung der Neutronenbestrahlung (12—36 Std bei 10^{12} n · cm^{-2} · sec^{-1}) wird die Probe (30—150 mg) einige Stunden „abkühlen" lassen und anschließend durch eine Peroxidschmelze aufgeschlossen. Der Schmelzkuchen wird in Wasser (5 mg Sc-Träger enthaltend) gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und durch Zusatz von Ammoniaklösung $Sc(OH)_3$ ausgefällt. Den abzentrifugierten Niederschlag löst man in Salzsäure und extrahiert hierauf mit Kupferron-$CHCl_3$ Eisen, Titan und einige andere Elemente. Die wäßrige Phase wird zur Zerstörung der organischen Materie mit konz. Salpetersäure gekocht und mit Perchlorsäure bis zum Rauchen eingeengt; nach Verdünnen mit Wasser wird $Sc(OH)_3$ ausgefällt, abzentrifugiert, in Salzsäure gelöst, mit NH_4SCN-Lösung versetzt und der Sc-Rhodanid-Komplex mit Äther extrahiert. Den Äther dampft man nach Zusatz von etwas Wasser ab, zerstört das Rhodanid mit Salpetersäure und Perchlorsäure, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und fällt Sc wieder als Hydroxid aus. Nach Lösen in Salzsäure wird aus der schwach salzsauren Lösung Sc mit Na-Benzolsulfinatlösung gefällt, abzentrifugiert und mit etwas Wasser auf ein gewogenes Zählschälchen gespült. Zur Bestimmung der bei 60—70% liegenden chemischen Ausbeute wird das Präparat getrocknet und ausgewogen. Mit einem NaJ(Tl)-Kristall mit angeschlossenem 100-Kanal-Impulshöhenanalysator nimmt man das γ-Spektrum des Präparates im Bereich 0,4—3,5 MeV auf, mißt die Fläche unter den beiden ^{46}Sc-Protopeaks bei 0,89 und 1,12 MeV aus und vergleicht nach Berücksichtigung von Untergrund und Totzeitverlusten mit den γ-Spektren gleichbehandelter Standards. — Die nach der beschriebenen Methode in einigen Gesteinen bestimmten Sc-Gehalte liegen zwischen 7,5 und 40 ppm; für Steinmeteorite wurden Sc-Konzentrationen zwischen 7,9 und 9,7 ppm erhalten. — Bei Proben mit höheren Titangehalten wird zur Vermeidung von Störungen durch die Reaktion ^{46}Ti (n, p) ^{46}Sc eine Bestrahlung in einer thermischen Kolonne empfohlen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 410—418 (1960). Atomic Energy Res. Establ., Harwell (England). K. H. Neeb

Eine graphische Methode zur Uran- und Thorium-Bestimmung in Erzen aus Gammastrahlenspektren beschreibt J. L. Horwood[1]. Die Methode beruht darauf, daß im Diagramm [ThO_2-Gehalt gegen U_3O_8-Gehalt] für jeden Zählkanal des γ-Spektralapparates Geraden erhalten werden, die sich in einem Punkt schneiden.

Man zählt also die Imp/min der Probe in verschiedenen Kanälen und kann aus dem Schnittpunkt der Geraden die Zusammensetzung der Probe ermitteln. Der Verf. berücksichtigt bei seiner Methode auch die mögliche Abweichung vom radioaktiven Gleichgewicht und den Einfluß des Kallium-40. Die Einzelheiten der neuen Methode sind im Original genauestens beschrieben.

[1] Int. J. appl. Radiat. **9**, 16—26 (1960). Mineral Sci. Div., Mines Branch, Ottawa (Canada). KLAUS BRODERSEN

Kleine Galliumgehalte in Gesteinen werden von D. F. C. MORRIS und M. E. CHAMBERS[1] mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse bestimmt; sie setzen damit die Arbeiten über die aktivierungsanalytische Bestimmung von Spurenbestandteilen in Gesteinen fort[2]. — *Arbeitsweise.* Das feingepulverte und in ein Quarzröhrchen eingeschmolzene Untersuchungsmaterial (etwa 0,5 g) wird zusammen mit Aktivierungsstandards (jeweils 10—20 μg Ga enthaltend) 15 Std lang bei einem Fluß von $1 \cdot 10^{12}$ n $\cdot$ cm^{-2} $\cdot$ sec^{-1} bestrahlt. Nach einer Wartezeit von einem Tag (zum Abklingen der ^{31}Si-Aktivität) werden die Proben mit Flußsäure-Perchlorsäure aufgeschlossen und abgeraucht, der Rückstand wird mit heißem Wasser ausgezogen. Durch Zusatz von Ammoniaklösung werden die Hydroxide ausgefällt, abzentrifugiert und in 6 n Salzsäure wieder gelöst. Aus dieser Lösung extrahiert man Ga mit Äther, wäscht die organische Phase 2mal mit 5,5 n Salzsäure und reextrahiert Ga mit Wasser; die in der wäßrigen Lösung noch vorhandenen Fremdaktivitäten entfernt man anschließend durch „scavenger"-Fällung von Sb_2S_3 und $Fe(OH)_3$. Aus der verbleibenden Lösung wird Ga mit Oxin ausgefällt, der Niederschlag mit etwas Wasser auf ein Zählschälchen übergespült, bei 110° C getrocknet und zur Ausbeutebestimmung gewogen. Die Aktivitätsmessung wird mit einem G.M.-Zählrohr vorgenommen; durch Überprüfung der Abfallkurven wird die radiochemische Reinheit der Meßpräparate bestätigt. — Die in den Standardgesteinen G 1 und W 1 gefundenen Ga-Gehalte (20 bzw. 18 ppm) stehen in guter Übereinstimmung mit den von einigen anderen Autoren nach verschiedenen Verfahren ermittelten Werten.

[1] Talanta (London) **5**, 147—153 (1960). Brunel Coll. Techn., London (England). — [2] MORRIS, D. F. C., u. A. OLYA: Talanta (London) **4**, 194 (1960); vgl. diese Z. **179**, 446 (1961). K. H. NEEB

Indium in Sphalerit bestimmen A. A. ABDULLAEV, E. M. LOBANOV, A. P. NOVIKOV, M. M. ROMANOV und A. A. CHAIDAROV[1] aktivierungsanalytisch, wobei sie ohne chemisch zu trennen das Energiespektrum mit einem γ-Szintillationszähler und Kernspektrometer messen. Das aktive Isotop ^{116}In wird durch eine (n, γ)-Reaktion erhalten; ^{69}Zn stört nicht, wenn man seine β-Strahlung durch entsprechende Aluminiumfolien absorbiert. Das Eichen der Apparatur und die Aufstellung von Eichkurven werden an Hand von Sphaleritproben mit bekanntem Indiumgehalt vorgenommen. Als Maß für die gesuchte Konzentration dient die Aktivität von ^{116}In (lineare Abhängigkeit), deren zeitlichen Verlauf man über 2 Halbwertszeiten verfolgt. Der Analysenfehler beträgt $\pm 10\%$ bei einem Indiumgehalt von 0,1—0,01%.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 701—705 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Kernphysik, Uzbek. Akad. Wiss. Taškent. O. GAUTSCH

Über die Bestimmung kleiner Vanadiumgehalte in Gesteinen und Meteoriten durch Neutronenaktivierungsanalyse berichten D. M. KEMP und A. A. SMALES[1]. Die wegen der kurzen Halbwertszeit des bei der Aktivierung entstehenden ^{52}V (3,76 min) notwendige schnelle chemische Abtrennung und Reinigung des Vanadiums wird durch Kupferron-Extraktion erreicht. — *Aberitsweise.* Das feingepulverte Probematerial (25—230 mg) wird in Quarzröhrchen eingeschmolzen und zusammen

mit Aktivierungsstandards zwischen 10 sec und 15 min lang (je nach der Natur des Materials) im Reaktor aktiviert (BEPO, Harwell). Im Anschluß an die Bestrahlung wird die Substanz mittels einer Rohrpostanlage in das Labor gebracht, so daß bereits 3 min nach der Aktivierung mit den Trennoperationen begonnen werden kann. Nach Aufschluß der Probe durch eine Peroxidschmelze wird in Wasser, das 5 mg V-Träger enthält, unter Aufkochen gelöst, vom Ungelösten abzentrifugiert und die Lösung mit Salzsäure neutralisiert. Die Lösung überführt man in einen Scheidetrichter, der 25 ml $CHCl_3$, 3—5 ml Salzsäure (D 1,18) und 1—2 ml 5%ige ÄDTA-Lösung enthält, und schüttelt nach Zusatz von 2 ml 3%iger Kupferronlösung durch. Mit 20 ml 1 n Ammoniak wird V wieder aus der organischen Phase rückextrahiert, die Kupferron-Extraktion wiederholt und die das V enthaltende organische Phase (etwa 7 ml) in ein Flüssigkeitszählrohr gegeben und gemessen. Parallel zur Analysenprobe wird der Aktivierungsstandard aufgearbeitet; die beiden Meßpräparate werden gleichzeitig in einer aus 2 Detektoren und 2 Zählgeräten bestehenden Anordnung gemessen. Die gesamte Abtrennung und Reinigung des V kann in 10—11 min durchgeführt werden; die chemische Ausbeute, die nach Ende der Aktivitätsmessungen colorimetrisch bestimmt wird, beträgt bei den Proben 25—40%, bei den Standards 50—60%. — Bei Anwesenheit von Molybdän wird dieses durch eine der Kupferron-Extraktion vorgeschaltete Ätherextraktion aus salzsaurer Lösung entfernt; das aus Mo gebildete ^{101}Tc (Halbwertszeit 14,0 min) kann durch die beschriebenen Operationen nicht vollständig von V getrennt werden, durch graphische Analyse der Abfallkurven der Meßpräparate läßt sich diese Störung jedoch umgehen. — Entsprechende Versuche ergaben, daß bei der Neutronenaktivierung weder über die n, p- oder γ, p-Reaktion des Chroms noch über die n,α-Reaktion des Mangans störende Mengen ^{52}V gebildet werden. — Eine Reihe von Bestimmungen in Gesteinen und Meteoriten mit V-Gehalten zwischen 0,2 und 1700 ppm werden angegeben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 397—410 (1960). Atomic Energy Res. Establ., Harwell (England). K. H. Neeb

Zur raschen spektrographischen Bestimmung von Niob und Tantal in Niobo-Tantaliten benutzt R. Boudergues[1] den großen Hilger-Spektrograph E 432 mit sehr hoher Dispersion. Als Analysenlinien dienen für die Niobbestimmung Nb 2590,94 Å und Co 2582,24 Å, für die Tantalbestimmung Ta 2603,57 Å und Co 2582,24 Å. Kobalt ist innerer Standard. Die Eichkurven (log I_{Co}/I_{Nb} gegen log C_{Co}/C_{Nb} bzw. log I_{Co}/I_{Ta} gegen log C_{Co}/C_{Ta}) sind Gerade. Die Grenzen der Bestimmbarkeit liegen für Niob im Konzentrationsbereich 5—65% Nioboxid und für Tantal im Bereich von 20—60% Tantaloxid. Die Analysengenauigkeiten betragen für Nb etwa 6%, für Ta etwa 10%. Eisengehalte bis zu 10% Fe_2O_3 beeinflussen die Lage der Eichkurven von Niob, darüber hinaus bleiben die Linienintensitäten praktisch konstant. Mangangehalte bis zu 20% MnO bewirken keine Störungen. — Zur Anregung dient der Funkengenerator Durr in Verbindung mit einem Tesla-Transformator, Stromstärke 4 A. Von den Graphitelektroden mit Elektrodenabstand 0,3 cm ist die untere Elektrode kraterförmig, die obere Elektrode konisch zugeschnitten.

[1] Chim. analytique **42**, 421—425 (1960). Bergwerksdirektion Dakar.
A. Kurtenacker

Um die verschiedenen Oxydationsstufen des Eisens in hochschwefelhaltigen Eisenerzen bestimmen zu können, studiert Y. Okura[1] das Verhalten der entsprechenden Schwefelverbindungen gegenüber methylalkoholischer Bromlösung. Eisensulfid erwies sich als leichtlöslich in kalter 10%iger Lösung von Brom in Methanol, während Sulfate von ihr nicht immer vollständig gelöst werden. An Stelle

der Erzauflösung mit Salzsäure in inerter Atmosphäre, mit der bei Schwefelerzen keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden, empfiehlt Verf. daher die Anwendung der genannten Lösung, die er bereits bei der Isolierung von Aluminiumnitrid mit Erfolg angewandt hat.

Auf Grund dieser Untersuchungen und der Feststellung, daß FeO (und etwa vorhandenes Fe) von kalter 10%iger methanolischer Bromlösung nicht angegriffen werden, gibt Y. OKURA[2] dann folgende Arbeitsvorschrift für die *Bestimmung von FeO und* Fe_2O_3 nebeneinander in hochschwefelhaltigen Erzen: 0,2—0,5 g Erz (150 mesh) wird 1 Std bei Raumtemperatur mit 20 ml Methylalkohol, die 2 ml Brom enthalten, gerührt. Man filtriert dann in einem Goochtiegel über Asbest, wäscht nachhaltig mit Methylalkohol und entfernt dann den Alkohol mit Wasser. Der Rückstand wird unter Durchleiten von CO_2 40 min mit 40 ml Salzsäure (1 + 1) digeriert. In dieser Lösung wird der Gehalt an Fe^{2+} durch Kaliumpermanganattitration bestimmt. Die titrierte Lösung wird zur Trockne eingeengt, mit 20 ml Salzsäure (1 + 1) aufgenommen und auf Gesamteisen untersucht [Zinn(II)-chlorid, gesätt. Quecksilber(II)-chloridlösung, Mangansulfat]. Aus der Differenz wird der Gehalt an Fe^{3+} berechnet.

[1] Jap. Analyst 9, 845—848 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kamaishi Works, Fuji Iron and Steel Co., Ltd. (Japan). — [2] Jap. Analyst 9, 849—852 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) S. ECKHARD

Für die Analyse von Emaillen und anderen keramischen Produkten, die Antimon, Zirkonium oder Kobalt enthalten, geben J. DEBRAS-GUÉDON, I. A. VOINOVITCH und M. LANCELOT[1] Arbeitsvorschriften nach an sich bekannten Verfahren. — *Antimonhaltige Produkte.* 0,5 g der Probe schmelzt man mit 10 g Ätznatron, löst in 100—150 ml Wasser, raucht mit 25 ml konz. Schwefelsäure 15 min ab und verdünnt mit 200 ml Wasser. Nach 3—4 Std filtriert man (Filtrat I) und wäscht mit 1%iger Schwefelsäure. Aus dem Rückstand ($SiO_2 + PbSO_4$) kann Bleisulfat mit Ammoniumacetat herausgelöst werden. SiO_2 raucht man mit Flußsäure ab, schließt den Rückstand mit $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ auf und gibt die Lösung in Salzsäure zum Filtrat I. In der Lösung stellt man p_H 3 ein, leitet bei 70—80°C 15 min H_2S ein, filtriert nach 15—20 min und wäscht mit Wasser (Filtrat II). Den Rückstand aus Zinn- und Antimonsulfid löst man durch Kochen mit 10 ml Schwefelsäure (D 1,84), 10 ml Salzsäure (D 1,19) und 100 ml Wasser und verdünnt im Meßkolben auf 250 ml. In 125 ml davon bestimmt man Zinn nach Reduktion mit metallischem Blei jodometrisch. Zu den restlichen 125 ml gibt man 10 ml Salzsäure (D 1,15), 10 ml Schwefelsäure (D 1,84), 10 g K_2SO_4 und Filterpapier, erhitzt unter Rückflußkühlung mit einem 1 m langen Glasrohr bis das Papier zerstört ist, kühlt auf 10°C ab, verdünnt auf 200 ml und titriert mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung das Antimon. Filtrat II verdünnt man auf 500 ml, bestimmt in aliquoten Teilen Fe colorimetrisch mit Sulfosalicylsäure und Ti mit Wasserstoffperoxid und fällt Al als Oxidhydrat mit Ammoniumbenzoat. Das Filtrat der Aluminiumfällung verdünnt man auf 250 ml und titriert in je 50 ml Ca, Ca + Mg und Zn komplexometrisch. Die Alkalien bestimmt man flammenphotometrisch, Bor nach Destillation alkalimetrisch. — *Zirkoniumhaltige Produkte.* Man dampft 1 g der Probe mit 10 ml konz. Salpetersäure und 20 ml 40—45%iger Flußsäure und nochmals mit 5 ml Salpetersäure und 10 ml Flußsäure und schließlich mit 5 ml Salpetersäure ein, nimmt mit 5—10 ml Salpetersäure auf und verdünnt mit 200 ml Wasser. Man erhitzt zum Sieden, filtriert und wäscht (Filtrat I). Den Rückstand schmelzt man 1 Std mit Ätznatron, nimmt nach dem Erkalten mit Wasser + 10 ml Salpetersäure + 10 ml Salzsäure auf, gibt die Lösung zum Filtrat I und engt auf 300 ml ein. Mit Schwefelsäure scheidet man Blei- und Bariumsulfat ab, vertreibt im Filtrat die Salzsäure, oxydiert in salpetersaurer

Lösung mit Ammoniumperoxydisulfat Mangan zu $MnO_2 \cdot aq$ und filtriert. Im Filtrat bestimmt man in aliquoten Teilen Fe und Ti (+V) colorimetrisch und Zr und Al gravimetrisch. Für die Zirkoniumbestimmung versetzt man 100 ml der Lösung mit 10 ml Schwefelsäure (D 1,84) und 5 ml 10%igem Wasserstoffperoxid, erwärmt auf 50—55°C, gibt eine Lösung von 1 g Diammoniumphosphat in 10 ml Wasser hinzu und läßt 2—3 Std bei 40—50°C stehen. Dann filtriert man, wäscht mit 5%iger Ammoniumnitratlösung, glüht 1 Std bei 1100°C und wägt das hinterbleibende ZrO_2. — *Kobalthaltige Produkte.* 1 g der Probe schließt man ebenfalls mit Salpetersäure + Flußsäure auf, verdünnt nach der Abscheidung von SiO_2, $PbSO_4$ und $BaSO_4$ die Lösung im Meßkolben auf 500 ml und bestimmt in 10 ml Co colorimetrisch entweder mit Isonitrosomalonylguanidin oder mit Nitroso-R Salz. Als Reagens dient im ersten Fall eine Mischung von 4 ml Isonitrosomalonylguanidinlösung (2 g/l), 4 ml Ammoniumacetatlösung (500 g/l), 8 ml Ammoniumphosphatlösung (100 g/l) und 4 ml konz. Salpetersäure, die auf 100 ml verdünnt wird. Die Extinktion mißt man bei 460 nm. Bei der anderen Methode besteht die Reagenslösung aus 10 ml Nitroso-R-salzlösung (0,3 g/100 ml), 10 ml Natriumacetatlösung (500 g/l) und 5 ml konz. Salpetersäure, die ebenfalls auf 100 ml verdünnt werden. Die Extinktion mißt man bei 560 nm. Al, Ti und Fe fällt man mit Ammoniumbenzoat. Um im Filtrat davon Kobalt zu entfernen, raucht man die Ammoniumsalze ab, nimmt mit Wasser auf und gibt eine Lösung von 5 g KNO_2 in 10%iger Essigsäure hinzu. Man rührt 5—10 min, läßt 24 Std stehen, filtriert das ausgeschiedene Hexanitrokobalt und wäscht mit 5%iger Kaliumnitrit- oder -acetatlösung, die im Liter 1 ml Essigsäure enthält. Im Filtrat können dann Zn, Ca, Mg und die Alkalien bestimmt werden.

[1] Chim. analytique **42**, 437—447 (1960). Lab. Chim. physique, Soc. Franç. Céram., Paris (Frankreich). G. Denk

Über die polarographische Zinkbestimmung in Schlacken berichten P. N. Kovalenko und L. F. Bašková[1] Dabei wird das Zink durch Zementation mit metallischem Magnesium isoliert. — Man löst 0,2 g Probe in 5 ml konz. Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf 15—20 ml, filtriert durch Glaswolle und füllt das Filtrat mit Wasser auf 100 ml auf. 50 ml dieser Lösung werden mit Ammoniak gegen Methylorange neutralisiert und mit 1,2 g Natriumtartrat sowie 0,2 g metallischem Magnesium versetzt. Nach 5 min filtriert man den entstandenen Zinkniederschlag ab, wäscht ihn mit sehr verdünnter Essigsäure, löst dann in 1,5 ml konz. Salzsäure und füllt in 50 ml-Meßkolben mit einer Lösung von 5% NH_3 und 10% NH_4Cl zur Marke auf. Als Supressor bei der folgenden polarographischen Bestimmung gibt man 1—2 Tr. 0,5%ige Lösung von Gelatine zu. Die gesuchten Konzentrationen werden mit Hilfe von Zusätzen an Standardlösungen und Eichdiagrammen „Konzentration: Diffusionsstrom" ermittelt (lineare Abhängigkeit). Anwesendes Blei (es wird zusammen mit Zink ausgefällt) stört die Bestimmung nicht. Der nicht völlig aufgelöste Teil des zugefügten Magnesiums geht ebenfalls mit in die Zinklösung über. Eine Menge von mehr als 0,42 Mol Mg/l verursacht eine Verringerung des Diffusionsstroms von Zink. Unter den oben angegebenen Bedingungen wird aber diese Magnesiumkonzentration bei weitem nicht erreicht. Der Tartratzusatz dient zur Maskierung des Eisens.

[1] Ž. prikl. Chim. **33**, 2471—2475 (1960) [Russisch]. Univ. Rostov am Don (UdSSR). O. Gautsch

Für die polarographische Manganbestimmung in Spezialgläsern geben M. S. Zacharov, A. G. Stromberg und G. G. Rodnova[1] folgende *Arbeitsvorschrift:* Man erhitzt 0,1 g fein zerteiltes Glas im Platintiegel mit 25 g NH_4F in 2—3 Por-

tionen bis zum Vertreiben der gasförmigen Produkte, mischt den Rückstand mit 2 g Oxalsäure, erhitzt zunächst vorsichtig bis zur Trockne, dann stärker bis zur Rotglut und nimmt den Rückstand mit 2 ml Salzsäure (D 1,19) auf. Man überführt mit Wasser in einen 100 ml-Meßkolben, fügt 0,5 ml Alizarinlösung, 10 ml 1 m Na_2SO_3-Lösung (um das Ausfallen von manganiger Säure zu verhüten) und 40 ml eines Lösungsmittelgemisches zu, das 0,1 m NH_4OH, 0,25 m NH_4Cl, 0,25 m Na_2SO_3 und 0,025% Gelatine enthält. Nach dem Auffüllen mit Wasser zur Marke wird wie üblich polarographiert. Die Resultate stimmen bei MnO_2-Gehalten von etwa 10% mit den Sollwerten sehr gut überein.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 153—154 (1960) [Russisch]. Polytechn. Inst. u. Elektrolampenwerk Tomsk (UdSSR). A. Kurtenacker

Eine Anordnung zur photoelektrischen Spektralanalyse von Ferrochrom- und Ferrowolframschlacken beschreibt A. K. Tumanov[1]. Es handelt sich um ein „Ein-Kanal-Gerät" unter Verwendung der Optik des „Steeloskop SL-3". Die analytischen Linien werden von einem Sekundärelektronenvervielfacher „FEU-19M" in Verbindung mit einem Einkaskadenröhrenelektrometer registriert. Die Bogenstrecke wird mit Hilfe eines 3linsigen Kondensors auf den Eintrittspalt des Steeloskops SL-3 abgebildet, in dessen Brennebene der Austrittspalt liegt. Die dort austretenden Strahlen werden durch eine Linse auf die Kathode des Sekundärelektronenvervielfachers (SEV) projiziert. Austrittspalt und SEV sind auf einem beweglichen Schlitten gemeinsam angebracht, welcher längs des Spektrums bewegt werden kann. Als innerer Standard wird ein Teil des von der Bogenstrecke ausgestrahlten Lichtstromes ohne Zerlegung auf ein Photoelement „SCV-3" geleitet. (Wegen weiterer schalttechnischer Einzelheiten und Schaltskizzen sei auf die Originalarbeit verwiesen.) Die Arbeitsbedingungen sind: 5,5 Ampere, Kohleelektrode, Belichtungszeit: 30 sec, Eintrittspalt: 0,03 mm. Analysenlinien: W 4008,75 Å und Cr 5208,44 5206,04 5204,52 Å. Die Auswertung erfolgt an Hand von Eichkurven.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1366—1368 (1960) [Russisch]. Werk für Eisenlegierungen, Čeljabinsk (UdSSR). H. Wunderlich

Pesticide. *Über die Trennung und Identifizierung von 11 als Pesticide verwendeten organischen Phosphaten* berichtet L. C. Mitchell[1]. Es handelt sich um *Delnav, Diazinon, EPN, Guthion, Malathion, Methylparathion, Phosdrin, Ronnel, Systox* und *Trithion*. Verf. beschreibt ausführlich Geräte, Technik der ein- und zweidimensionalen Chromatographie, den Nachweis der Verbindungen durch UV-Licht und Farbreagentien und registriert die unter den aufgeführten Bedingungen und bei verschiedenen Phosphatkonzentrationen erhaltenen R_f-Werte. — *Ausführung.* Von 1%igen Lösungen der reinen Substanzen oder der Gemische in Äthylacetat werden je 1 µl auf 2 Bögen Whatman-Papier Nr. 1 übertragen. Beide Bögen werden nacheinander mit ihrer der Startlinie näheren Kante (Entfernung 2,5 cm) solange in die in einem besonderen Trog enthaltene „immobile" Phase getaucht, bis diese die Startlinie erreicht hat. Mit derselben Kante werden anschließend beide Bögen gleichzeitig in die „mobile" Phase gehängt, die sich im Trog des Chromatographietanks befindet. — Es werden 3 nichtwäßrige immobile Phasen benutzt. 1. 100 ml Dimethylformamid werden mit Äthyläther auf 500 ml gemischt; 2. 50 ml Formamid werden mit Aceton auf 500 ml gemischt; 3. 150 ml Formamid werden mit Aceton auf 500 ml gemischt. Als mobile Phasen für 1—3 dient 2,2,4-Trimethylpentan. Außerdem kommt ein wäßriges Lösungsmittelsystem zur Anwendung. Immobile Phasen: 50 ml USP schweres Mineralöl werden mit Äthyläther auf 500 ml verdünnt; mobile Phase: 50 ml Dimethylformamid werden mit Wasser auf 100 ml verdünnt. — *Nach-*

weisverfahren. Außer der Bestrahlung der Bögen mit den Wellenlängen 3660 Å und 2537 Å und Fixierung der Flecken auf einem untergelegten Bogen Blaupauspapier werden folgende Farbreagentien verwendet: a) 2 ml 0,25%ige Fluoresceinlösung in Dimethylformamid werden mit Äthanol auf 200 ml verdünnt; b) 170 mg $AgNO_3$ werden in 1 ml Wasser gelöst, mit 5 ml Ammoniak versetzt und mit Äthanol auf 200 ml verdünnt; c) 1,7 g $AgNO_3$ werden in 5 ml Wasser gelöst, mit 20 ml 2-Phenoxyäthanol versetzt und mit Aceton auf 200 ml verdünnt. — Die ein- oder zweidimensional entwickelten und getrockneten Bögen werden 30 sec dem Bromdampf ausgesetzt und dann mit dem Fluoresceinreagens schwach besprüht. Im kurzwelligen UV erscheinen die Pesticide als schwarze Flecke. Bei Anwendung der ammoniakalischen Silbernitratlösung werden nach dem Besprühen die Bögen dem kurzwelligen UV ausgesetzt, bis die Flecken sichtbar werden. Nach Anwendung von 2-Phenoxyäthanol-Silbernitrat werden die Bögen 30 min bei 130—135° C gehalten.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 810—824 (1960). Div. Food, Food a. Drug Administr., Dept. Health, Educ. a. Welfare, Washington, D. C. (USA).

A. Niemann

Die Bestimmung des Pesticids Thiodan neben Endrin in schwarzen Johannisbeeren nehmen H. Egan und W. H. Evans[1] nach der Methode von G. A. Sergeant und P. B. Thompson[2] vor. — *Arbeitsweise.* 100 g Johannisbeeren werden mit einer Mischung aus je 100 ml Aceton und Hexan oder Leichtbenzin extrahiert. Der Extrakt wird, wie beschrieben[2] gewaschen und auf 1 ml Hexan eingeengt. Aktives Aluminiumoxid wird durch Erhitzen auf 700° C während 8 Std und Zugabe von 5% Wasser nach dem Abkühlen hergestellt. 20 g davon werden mit Benzol in eine Säule geschlämmt und mit einer 1 cm-Schicht von granuliertem, wasserfreiem Natriumsulfat bedeckt. Der Hexan-Extrakt wird mit Benzol eingewaschen, die ersten 10 ml des Eluats werden verworfen. Die folgenden 20 ml enthalten bei einer Elutionsgeschwindigkeit von 2—2,5 ml/min die gesamte Thiodanmenge. Nach Zugabe von 2 Tr. Paraffinöl wird das Benzol in einem trockenen Luftstrom bei 40° C verjagt, im Rückstand wird das gesamte organische Chlor nach[2] bestimmt.

[1] Analyst **85**, 842—843 (1960). Dept. Sci. Ind. Res., Lab. Government Chemist, London (England). — [2] Sergeant, G. A.: Analyst **83**, 335 (1958); vgl. diese Z. **171**, 313 (1959); Analyst **84**, 251 (1959); vgl. diese Z. **172**, 229 (1960).

A. Niemann

Zur Bestimmung von 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (I) in dem Fungicid „Phygon" (50% Kaolin + 50% *I*), in Abwässern oder anderen verdünnten Lösungen verwendet S. B. Zachar'ina[1] die Reaktion von äthanolischer Lauge mit der Lösung von *I* in Tetrachlorkohlenstoff. Die Farbintensität des entstandenen gelbroten Reaktionsproduktes wird gemessen. — *Ausführung.* Man löst das zu untersuchende Phygon in Tetrachlorkohlenstoff, filtriert vom ungelösten Kaolin ab, wäscht einigemale mit CCl_4 nach und füllt das Filtrat mit CCl_4 zur Marke auf. 0,05—1,0 ml der Lösung versetzt man mit 1 ml 5%iger äthanolischer Natronlauge, schüttelt energisch, gibt 4 ml Äthanol zu und füllt mit Tetrachlorkohlenstoff auf 10 ml auf. Die Farbintensität wird innerhalb 5 min im Photocolorimeter mit Blaufilter gegen ein Lösungsgemisch von 5 ml Äthanol und 5 ml Tetrachlorkohlenstoff gemessen. Die Auswertung erfolgt an Hand einer gleichartig gewonnenen Eichkurve. — Zur Bestimmung von *I* in Abwässern oder anderen verdünnten wäßrigen Lösungen schüttelt man 200 ml der zu untersuchenden Lösung 3mal mit je 15—20 ml Tetrachlorkohlenstoff aus und füllt die vereinigten Extrakte mit CCl_4 zur Marke auf. 5 ml dieser Lösung werden wie oben angegeben weiterbehandelt.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1192 (1959) [Russisch]. Institut VODGEO.

A. Kurtenacker

Eine gaschromatographische Methode zur Bestimmung von 4-Chlor-2-methylphenoxyessigsäure in Herbiciden beschreiben K. Gardner und K. C. Overton[1]. Die genannte Säure wird von den begleitenden Phenoxyessigsäuren, Chlorkresolen und Chlorbenzoesäuren durch Umwandlung in den Methylester und anschließender Chromatographie an einer Vakuumfettsäule bei 190°C abgetrennt. Die Messung erfolgt mit Hilfe von Standardzusätzen von Benzoesäureäthylester.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 337—345 (1960). Analyt. Dep., Fisons Pest Control Ltd., Cambridge (England). R. Fresenius

Zur Bestimmung der Toxicität von wachstumshemmenden (fäulniswidrigen) Farbanstrichen empfehlen Z. Jedliński, Z. Hippe, I. K. Kokot und K. Uhacz[1] das von B. H. Ketchum[2] angegebene Verfahren, das auf der Extraktion der Farbanstriche mit Glycinatlösung und Farbmessung der erhaltenen Lösung des Kupferglycinkomplexes beruht. 72stündige Extraktion mit Natriumglycinatlösung hat ungefähr dieselbe Wirkung auf den Farbanstrich wie ein 1jähriges Auslaugen mit Meerwasser. Wie Jedliński u. Mitarb. feststellen, sind die Analysenergebnisse sehr von den Versuchsbedingungen abhängig. Mit steigender Dicke des Farbfilms, längerer Trockendauer und erhöhter Temperatur steigt die Menge des extrahierten Kupfers. Der Temperaturkoeffizient beträgt etwa 4%/°C. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muß man also stets unter gleichen Umständen arbeiten. — *Ausführung.* Man bestreicht eine Glasplatte (7,5 × 10 cm) auf beiden Seiten je 1mal mit der zu untersuchenden Farbe (so daß der Farbfilm nach dem Trocknen eine Dicke von etwa 25—30 μ besitzt). Nach 4tägigem Trocknen bei Raumtemperatur taucht man die Platte in einem verschließbaren Gefäß in 1 l Natriumglycinatlösung (20 ml 1 n Natronlauge + 1,785 g Glycin + 27,95 Natriumchlorid im Liter, p_H 10,5), stellt in einen Thermostaten von 18—20°C und leitet 72 Std lang einen gleichmäßigen Luftstrom (etwa 20 Blasen je sec) durch die Lösung. Nach dieser Zeit filtriert man von mechanischen Verunreinigungen ab und mißt die Farbintensität der Lösung im Lange-Colorimeter mit Rotfilter (Absorptionsmaximum 670—700 nm) gegen Wasser als Vergleichsflüssigkeit. Zur Aufstellung der Eichkurve dienen Kupfersulfatlösungen (0,01—0,25 mg Cu/ml) in Glycinatlösung. Die Ergebnisse werden in mg Cu/cm²/72 Std ausgedrückt.

[1] Chem. anlit. (Warszawa) **4**, 859—844 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Farben und Lacke, Gliwice (Polen). — [2] Ind. Engng. Chem. **40**, 249 (1948). A. Kurtenacker

Zur Bestimmung von Pentachlornitrobenzol, das als *fäulnisverhütendes Einstreumittel* z. B. bei wintergelagertem Kopfkohl dient, gibt G. Paulig[1] eine infrarotspektrophotometrische Methode an. Da die IR-Banden des Pentachlornitrobenzols keine große Intensität aufweisen, reduziert man mit nascierendem Wasserstoff auf Zink und Eisessig mit 98%iger Ausbeute zu Pentachloranilin, dessen ausgeprägte Banden eine wesentlich stärkere Intensität haben. Zur Bestimmung dient die Bande bei 7,23 μ. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit verwendet der Verf. einen in das Infrarotspektrophotometer (Perkin-Elmer *Mod.* 21) eingebauten elektronischen Ordinatendehner, der es gestattet, die Bande um den Faktor 5 zu dehnen. Damit sind Mengen von 0,1 ppm Pentachlornitrobenzol sicher zu erfassen. Die Fehlerbreite beträgt etwa 15%. — *Arbeitsweise.* 200 g geraspelter Kohl werden in 300 ml CCl_4 30 min lang mechanisch heftig geschüttelt. Die Lösung wird durch eine 26 G 4-Nutsche abgesaugt und der Rückstand mit weiteren 300 ml CCl_4 gewaschen. Der auf dem Wasserbad bei 95°C bis auf etwa 10 ml eingeengte Extrakt wird mit Na_2SO_4 getrocknet und durch eine 10 cm hohe Al_2O_3-Säule nach Brockmann chromatographiert. Das mit 150 ml CCl_4 erhaltene Eluat wird im Wasserbad bei 95°C bis zur Trockne eingedampft. In denselben Kolben gibt man 3 g Zink

und 100 ml 75%iger Eisessig und kocht 60 min lang am Rückfluß. Danach wird die Lösung mit etwa der 3fachen Menge Wasser verdünnt und 3mal mit je 50 ml CCl_4 ausgeschüttelt. Die vereinigten CCl_4-Lösungen werden mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum erhaltene Rückstand wird mit 250 ml 2 n alkohol. Kalilauge versetzt und etwa 30 min lang gekocht. Nach dem Abkühlen wird reichlich mit Wasser verdünnt und 2mal mit je 50 ml CCl_4 ausgeschüttelt. Die CCl_4-Lösung wird wieder im Vakuum zur Trockne eingedampft. Zum Rückstand werden 500 ml Wasser zugegeben und es wird im Wasserdampfstrom destilliert. Nachdem etwa 300 ml übergegangen sind, wird die Destillation abgebrochen. Das Destillat wird 2mal mit je 50 ml CCl_4 ausgeschüttelt, die CCl_4-Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in 5 ml CCl_4 aufgenommen und in einer 5 mm-Küvette unter Verwendung des Ordinatendehners gemesesn.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **56**, 296—298 (1960). Bundesgesundheitsamt, Max von Pettenkofer-Inst., Abt. Lebensmittelchemie, Berlin-Dahlem.

R. Fresenius

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Gaschromatographische Prüfung von Pharmaceutica auf Arsen. M. Iguchi, A. Nishiyama und Y. Nagase[1] entwickeln in der üblichen Weise aus arsenhaltigen Proben mittels Zink und verd. Schwefelsäure Arsenwasserstoff und bestimmen den Arsengehalt gaschromatographisch unter Verwendung einer 3 m-Säule mit DOP und anschließender 0,75 m-Säule mit PEG bei einem Wasserstoffdurchfluß von 40 und 160 ml/min, einem Brückenstrom von 190 mA und einer Spannung von 2 mV. — Die Nachweisgrenze für diese Methode liegt bei 0,001 mg Arsentrioxid, bestimmbar sind noch 0,004 mg.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **80**, 1408—1410 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.-fass. ref.) Pharmac. Fac., Meijo Univ. u. Tokyo College Pharmacy (Japan).

Annemarie Hollstein

Die Zusammensetzung des Citronenöls untersucht R. A. Bernhard[1] gaschromatographisch. Als stationäre Phase dienen 25% LAC-2-R446 (Adipatpolyester des Diäthylenglykols, teilweise vernetzt mit Pentaerythrit) und LAC-4-R777 (Succinatpolyester des Diäthylenglykols) auf Sil-O-Cel C 22 diatomaceous earth firebrick (30—60 mesh) in 3 m langen Säulen mit 0,6 cm Durchmesser. Die Trennungen werden bei 150° C, 90 ml/min Helium und einer Probeaufgabe von 5—20 μl ausgeführt. Es können folgende Verbindungen identifiziert und bestimmt werden: *α-Pinen, β-Pinen, Myrcen, d-Limonen, n-Heptanal, γ-Terpinen, 1,8-Cineol, n-Octanal, n-Hexanol, Methylheptenon, n-Nonanal, Octylacetat, n-Decanal, Linalool, Citronellylacetat, Citronellal, n-Undecanal, Tetrahydrogeraniol, Decylacetat, Citronellol, Neral, Geranylacetat und Citral.*

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 471—476 (1960). Dep. Food Sci. a. Technol., Univ. Davis, Calif. (USA).

Margot Zimmermann

Zur Bestimmung von Ascaridol in Chenopodiumöl modifizieren M. I. Blake und R. E. O'Neill[1] die von A. J. Durbetaki[2] beschriebene Methode zur Bestimmung von Epoxidsauerstoff. — *Arbeitsweise.* 150—200 mg Chenopodiumöl werden in einem Jodzahlkolben mit 20 ml Eisessig sowie genau 25 ml einer Lösung von 0,1 n Bromwasserstoffsäurelösung in Eisessig versetzt. Der Kolben wird gut verschlossen, 5 min geschüttelt und 24 Std bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Anschließend wird die überschüssige Bromwasserstoffsäure mit 0,1 n Natrium-

acetatlösung potentiometrisch zurücktitriert (Elektroden: Glas-Kalomel). Ein Blindwert wird analog angesetzt. Die Methode gibt vergleichbare Werte mit den üblichen jodometrischen Standardverfahren[3].

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1370—1371 (1960). Chem. Div., Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill. und School Pharm., Agric. College, Fargo, N. D. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 2000 (1956); vgl. diese Z. **158**, 238 (1957). — [3] Amer. Pharm. Assoc., Washington, D. C., „National Formulary" 10th ed., p. 148, 1955.

H. Garschagen

Den papierchromatographischen Nachweis und die quantitative Bestimmung von Dodecyl-polyäthylenoxid-äthern (DoR 9), sowie deren Abtrennung von anderen Lokalanalgetica beschreiben D. Pertsemlides und K. Soehring[1]. Durch eindimensionale aufsteigende Papierchromatographie auf Schl. & Sch. 2043 b mit dem Partridge-Gemisch (n-Butanol-Eisessig-Wasser = 4:1:5) können DoR 9, *Tetracain*, *Carbocain*, *Lidocain* und *Procain* getrennt und mit Dragendorff-Alkaloid-Reagens nachgewiesen werden. Die kleinste erfaßbare Menge beträgt 10 µg. Aus *Harn* oder *Plasma* wird der Stoff mit 2 mal 20 ml CCl_4 extrahiert, das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und aufgetragen. Die quantitative Bestimmung ist nicht auf dem Papier möglich, sondern wird manganometrisch nach Fällung mit $K_4Fe(CN)_6$ oder colorimetrisch nach Reaktion mit Jod in salzsaurer Lösung vorgenommen. Manganometrisch lassen sich auch Carbocain und Lidocain sowie feste Polyäthylenglykole („Polywachse") bestimmen. — *Manganometrische Bestimmung.* 5—20 ml wäßrige DoR 9-Lösung mit 100—400 mg DoR 9 werden mit 2 ml konz. Schwefelsäure angesäuert und mit 10 ml 10%iger $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$-Lösung gefällt. Der Ansatz wird mit Wasser auf 50 ml ergänzt und sofort durch ein doppeltes Faltenfilter filtriert. 25 ml des klaren Filtrats werden mit 100 ml Wasser verdünnt und schnell mit 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung titriert. Als Leerwert werden 5 ml Hexacyanoferrat(II)-lösung + 120 ml Wasser + 1 ml Schwefelsäure titriert. Durch Titration bekannter Mengen einer 2%igen DoR 9-Lösung ergibt sich ein empirischer Faktor, dessen Schwankungen dadurch bedingt sind, daß die Polyäthylenoxid-Gemische verschiedene Molgewichtsgrößen enthalten. — *Photometrische Bestimmung.* 10 ml der wäßrigen DoR 9-Lösung werden mit 10 ml 1 n Salzsäure angesäuert und mit 10 ml 0,001 n KJ_3-Lösung versetzt. Nach Ergänzung mit Wasser auf 100 ml wird im Colorimeter die Intensität des Absorptionsmaximums bei 375 nm (Eppendorf Filter Hg 366) gemessen. Lineare Abhängigkeit besteht zwischen 120 und 250 µg/ml. Die genannten Lokalanalgetica stören nicht. Auch das 2. Maximum bei 295 nm ist für die Messung geeignet (120—320 µg). Die Fehlerbreite beträgt 7,4 bzw. 5%.

[1] Arzneimittel-Forsch. **10**, 990—996 (1960). Pharmakologisches Inst., Univ. Hamburg.

A. Niemann

Zur Bestimmung von Mesocain (Diäthylaminoacetylmesidin) empfiehlt J. Vachek[1] die spektrophotometrische Messung in 0,1 n Salzsäure bei 222 nm. — *Ausführung für die Reinsubstanz.* Man löst 5 mg Substanz (= $1{,}75 \cdot 10^{-4}$ Mol) in 100 ml 0,1 n Salzsäure und mißt die Extinktion mit dem Zeiss Universalspektrophotometer in 0,5 cm Quarzküvetten. Die Eichkurve verläuft bis zur Konzentration $2{,}12 \cdot 10^{-4}$ Mol linear. — Das in den *Injektionen Ergomesocain* anwesende Dihydroergotoxinmethansulfonat stört nicht. Etwa anwesendes Ketophenylbutazon muß vor der Bestimmung mit 1 n Salzsäure gefällt und über Hyflo-Supercell filtriert werden.

[1] Československ. Farmac. **9**, 505—506 (1960) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Pharmaz. u. Biochem. Prag (ČSSR).

Z. Stejskal

Phenobarbital in pharmazeutischen Präparaten läßt sich nach N. G. Lordi, E. M. Cohen und B. L. Taylor[1] wechselstrompolarographisch gut und ohne vorherige Isolierung bestimmen, wenn in hinreichend verdünnter Lösung polarographiert wird. — *Vorschrift.* Zur Analyse von *Elixieren* und *Parenterallösungen* mit Phenobarbital werden etwa 20 mg Phenobarbital entsprechende Mengen auf 100 ml verdünnt. 1 oder 2 ml dieser Lösung werden mit 10 ml Pufferlösung (2,5 m Kaliumnitrat und 0,125 m Borsäure mit 0,012 m Natronlauge 2,5fach verdünnt) vermischt und auf 25 ml aufgefüllt. Die Lösung hat dann einen p_H-Wert von etwa 8,0. Mit einem Spannungsdurchlauf von 0,62 mV/sec wird dann direkt an der Tropfelektrode ($t = 2{,}57$ sec, $m = 3{,}26$ mg/sec in 1 m KNO_3-Lösung bei 25 $\pm$ 0,5°C und Potential Null, 39 cm Hg-Säule) polarographiert und die gut ausgebildete Spitze nach Korrektur um den Grundstrom mit Eichaufnahmen ausgewertet. Von *Pulvern, Kapseln* oder *Tabletten* werden 20 mg Phenobarbital entsprechende Mengen am besten durch Ausschütteln mit 10 ml Alkohol vor dem Verdünnen notfalls auch durch Zentrifugieren, von unlöslichen Anteilen befreit. — Verwendet wird ein Sargent-Polarograph, der durch eine genau beschriebene Ergänzungsschaltung, die von der nach D. M. Miller[2] abweicht, zu einem für diese Zwecke geeigneten Wechselstromgerät umgeschaltet ist und mit 30—100 mV r. m. s. zu arbeiten erlaubt. Die Analyse ist auf $\pm 2\%$ genau, auch wenn die Präparate daneben Aspirin Phenacetin, Natriumsalicylat, Atropinsulfat, Ephedrinsulfat und Chlorid enthalten. Bei Anwesenheit von Coffein, Diphenylhydantoin, Aminophyllin, Theobromin-Natriumsalicylat, Thiaminhydrochlorid, Bromid und Jodid ist die quantitative Bestimmung nicht möglich. Die Spitzenhöhe wird auch durch Gehalte von mehr als 1% Alkohol oder Propylenglykol, von mehr als 0,5% Polyäthylenglykol 400 und von oberflächenaktiven Mitteln (Natriumstearat, Methylcellulose) mehr oder weniger stark beeinflußt. — Die gegen eine Kalomelbezugselektrode anodische Stufe wird als eine „transition wave" nach B. Breyer und S. Hacobian[3] angesehen.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **149**, 371—375 (1960). Coll. Pharmac., State Univ. Newark, N. J. (USA). — [2] Canad. J. Chem. **34**, 942 (1956). — [3] Austral. J. Chem. **6**, 186 (1953). K. Cruse

Die acidimetrische Bestimmung von Diaceton-2-keto-L-gulonsäure (einem Zwischenprodukt der *Ascorbinsäure-Synthese*) durch Titration in wäßriger Lösung mit 0,1 n Natronlauge wird durch anwesende Oxalate gestört. M. Konupčík, M. Liška und F. Kupčík[1] empfehlen deshalb das Arbeiten in Chloroformlösung, wobei die Oxalate im unlöslichen Rückstand bleiben. — Man schüttelt 1 g Probe mit 60—70 ml Chloroform 10 min lang, füllt mit Chloroform zu einem Volumen von 100 ml auf, filtriert und titriert 50 ml des Filtrates mit 0,1 n Natriummethylatlösung unter Zusatz von etwas festem Phenolphthalein als Indicator bis zur ersten bleibenden Rotfärbung. Bei Serienanalysen in der Betriebskontrolle beträgt die Genauigkeit der Methode $\pm 0{,}5\%$.

[1] Československ. Farmac. **9**, 516—517 (1960) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Farmakon-Abt. f. Gütekontrolle, Olmütz (ČSSR).
A. Kurtenacker

Über die quantitative Glucuronsäurebestimmung berichtet J. Marogg[1]. Es werden Prinzip und Anwendungsbereich von 4 Methoden (Mikrofurfurolbest., Reduktionsmethoden, Decarboxylierung, Naphthoresorcinreaktion) diskutiert. Für die angestrebten klinischen Untersuchungen erscheint nur die letzte als geeignet. Das entstehende Pigment ist hochspezifisch für die Gruppe der Hexuronsäuren. Die einzelnen Säuren können jedoch nicht differenziert werden. Die Methode ermöglicht eine Glucuronsäurebestimmung in allen Körperflüssigkeiten, sofern deren Glucosegehalt bekannt ist, und folgt den Angaben von W. H. Fishman und

S. Green[2]. Aber erst mit Hilfe der getrennten Glucuronsäurebestimmung im enteiweißten und nicht enteiweißten Substrat kann eine eventuell vorliegende Stoffwechselstörung nachgewiesen werden. — *Ausführung.* 2 ml Substrat werden in einen 14 ml 0,9%iger NaCl-Lösung enthaltenden Erlenmeyer-Kolben pipettiert und mit 2 ml 10%iger Na_2WO_4-Lösung und 2 ml 0,66 n Schwefelsäure enteiweißt; nach 10 min wird durch Schwarzbandfilter filtriert. 2,5 ml Filtrat + 2 ml Reagensmischung (2,05 ml Carbonatpuffer p_H 10,1 + 1,5 ml Lugolsche Lösung + 0,15 ml $NaHSO_4$-Lösung [10,4 g/100 ml] + 0,3 ml 17%ige Schwefelsäure) werden mit 2 ml alkoholischer 0,4%iger Naphthoresorcinlösung + 2 ml 50%iger Schwefelsäure in einem Reagensglas mit Glasstöpsel gemischt und unverschlossen 60 min im Öl- oder Wasserbad auf 100° C erhitzt. Dann wird 10 min in fließendem kalten Wasser gekühlt. Nach Zugabe von 5 ml Äthanol wird 3 min auf der Maschine geschüttelt, und nach Zugabe von 8 ml Toluol der Farbstoff durch Schütteln in das Toluol übergeführt. Nach 2stündigem Stehen im Dunkel wird die Extinktion des Toluolextrakts im Spektralphotometer mit 2 cm-Küvetten bei 565 nm gemessen. — *Farbreaktion im nicht enteiweißten Substrat.* 1 ml Substrat wird mit 29 ml NaCl-Lösung gemischt. 2,5 ml dieser Lösung werden für die oben beschriebene Bestimmung benutzt. Das Resultat wird mit 3 multipliziert. Bei jeder Bestimmung läuft ein Leerwert mit Wasser statt Substrat parallel.

[1] Arzneimittel-Forsch. **10**, 987—990 (1960). Med. Klin., Kantonspital St. Gallen (Schweiz). — [2] J. biol. Chemistry **215**, 527 (1955); **225**, 435 (1957). A. Niemann

Über die chemische Wertbestimmung der herzaktiven Glykoside von Scilla maritima L, var. alba, berichtet B. Görlich[1]. Ein Extrakt der Droge wird nach Beseitigung von Begleitsubstanzen (Gerbstoffe und andere) mit frisch gefälltem Bleihydroxid der Säulenchromatographie an Cellulosepulver und Silicagel unterworfen. Dabei lassen sich *Proscillaridin A, Scillaren A, Scilliglaucosid* und *Scillicyanosid* isolieren, während *Scillicoelosid* und *Glucoscillaren A* colorimetrisch bzw. papierchromatographisch nachweisbar sind. Der Nachweis dieser Glykoside in dem Extrakt ist nach Vorreinigung auch papierchromatographisch oder mit der Dünnschichtchromatographie möglich. Die Bestimmung der einzelnen Fraktionen führt Verf. mit der Liebermann-Burchardt-Reaktion photometrisch (Zeiss, Elko II, Filter S 42, E 54) aus. Die einzelnen Schritte der Auftrennung sind genau beschrieben.

[1] Arzneimittel-Forsch. **10**, 770—774 (1960). Forsch.-Abt., Knoll A.-G., Ludwigshafen/Rh. E. Müller, Würzburg

Phenacetin in Tabletten bestimmen Lee Kum-Tatt und Chian-Seng Chan[1], indem sie nitrieren, zu Nitrophenetidin verseifen und dessen Extinktion in alkalischer Lösung bei 445 nm messen. Die Methode ist geeignet für Mengen von 1—5 mg je Probe und wird nicht durch die Anwesenheit von Coffein gestört. — *Arbeitsweise. Mischungen von Phenacetin, Aspirin und Coffein* werden in Chloroform gelöst und aliquote Teile von 10 ml werden mit 15 ml 6%iger $NaHCO_3$-Lösung 1mal extrahiert, dieser Extrakt wird 3mal mit je 10 ml $CHCl_3$ extrahiert und die vereinigten Extrakte nochmals mit 3 ml $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. (Wenn kein Aspirin vorhanden ist, kann die Extraktion mit $NaHCO_3$-Lösung unterbleiben.) Nach dem Abdampfen von $CHCl_3$ auf dem Dampfbad fügt man 2 ml 50%ige Salpetersäure zum Rückstand, läßt 30 min stehen und mischt dann mit 10 ml 10%iger Natronlauge. Die Lösung wird mit Wasser zu 100 ml ergänzt und gegen Wasser bei 445 nm im Hilger-Spektrographen gemessen. Von Tabletten wird eine pulverisierte Durchschnittsprobe von 0,5 g mit 10 ml Wasser angerührt und mit 15 ml 6%iger $NaHCO_3$-Lösung sowie 2 Tr. verd. Salzsäure versetzt. Phenacetin und Coffein werden mit 5 Portionen $CHCl_3$ von je 30 ml extrahiert und jede Portion

in einem 2. Scheidetrichter mit 3 ml 6%iger $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Die $CHCl_3$-Extrakte werden filtriert, vereinigt, auf 200 ml ergänzt und davon 5 ml zur Trockne gebracht. Alsdann werden 2 ml Salpetersäure zugesetzt und wie oben beschrieben Phenacetin bestimmt. Für die Bestimmung von Coffein werden 10 bis 15 ml $CHCl_3$-Lösung zur Trockne gebracht und dann nach der Vorschrift von DAOUST[2] verfahren. Aspirin wird in den vereinigten $NaHCO_3$-Lösungen nach den A.O.A.C.-Vorschriften[3] bestimmt.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **12**, 624—630 (1960). Government Dep. of Chemistry, Outram Road, Singapore. — [2] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **42**, 744 (1953). — [3] Methods of Analysis, A.O.A.C., 8th Edit., Association of Official Agricultural Chemists, Washington 4, D. C., S. 619. A. NIEMANN

Die Bestimmung von 6-Chloro-7-sulfonamido-1,2,4-benzothiodiazin-1,1-dioxid (Chlorothiazid, Diuryl) (I) neben 6-Chloro-4-amino-1,3-disulfonamid (Chlordisulfonamid) (II), das die Hauptverunreinigung in der Herstellung des Diureticums I darstellt, gelingt nach H. MARCISZEWSKI[1] UV-spektrophotometrisch. Die besten Arbeitsbedingungen ergeben sich im alkalischen Medium (p_H 10), wo I ein Absorptionsmaximum bei 290 nm und ein Absorptionsminimum bei 260 nm besitzt, während II bei 290 nm sehr wenig, bei 260 nm dagegen stark absorbiert. Das Lambert-Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 4—12 μg I/ml erfüllt. Da I in alkalischen Lösungen nur kurze Zeit beständig ist, sind für die Lichtabsorptionsmessungen nur frisch hergestellte, nicht über 1 Std alte Lösungen zu verwenden. — *Ausführung.* Etwa 100 mg der zu untersuchenden Probe werden in einem 100 ml-Meßkolben in Pufferlösung nach BRITTON und ROBINSON von p_H 10 gelöst und mit diesem Puffer zur Marke ergänzt. 1 ml dieser Lösung wird in einen anderen 100 ml-Meßkolben übergeführt und dort erneut mit demselben Puffer zur Marke verdünnt. Nach gutem Durchmischen werden die Extinktionswerte der erhaltenen Flüssigkeit in 1 cm-Küvetten gegen die Pufferlösung als Vergleichsmedium bei 260 nm und bei 290 nm festgestellt. Für die rechnerische Ermittlung des Prozent-Gehalts der Probe an I müssen unter identischen Versuchsbedingungen noch die Werte der Absorptionskoeffizienten $E_{1\,cm}^{1\,\%}$ an den gleichartig behandelten Lösungen von Standardsubstanzen I und II gesondert bestimmt werden. Die Berechnung geschieht in bekannter Weise. — Die beschriebene Methode ermöglicht, Gehalte von mehr als 2% II in I rasch und mit ausreichender Genauigkeit zu erfassen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 617—624 (1960). [Polnisch] (Mit engl. Zus.fass.) Pharmaz. Inst., Warszawa (Polen). M. HŘIVNÁČ

Zur Kontrolle der technischen Herstellung von 2-Acetylamino-1,3,4-thio-diazol-5-sulfonamid (Diuramid usw.) beschreiben R. SIMIONOVICI, M. STOIANOVICI und C. JOAN[1] geeignete Analysenmethoden, mit denen sowohl die Zwischenprodukte der Fabrikation, nämlich 2-Amino-1,3,4-thiodiazol-5-thiol (I), 2-Acetylamino-1,3,4-thiodiazol-5-thiol (II) als auch das Endprodukt Diuramid (III) erfaßt werden. — I. *Zur Identifizierung* von I dient die Reaktion von I. W. GROTE[2]: Man schüttelt 0,1 g Substanz mit 2 ml Wasser, gibt 0,2 g $NaHCO_3$ zu, erwärmt etwas und versetzt nach dem Abkühlen mit 3—4 Tr. der Reagenslösung, die Grünfärbung gibt. Zur Herstellung der Reagenslösung löst man 0,50 g Natriumnitroprussiat in 10 ml Wasser, fügt 0,5 g $NH_2OH \cdot HCl$ und 1 g $NaHCO_3$ und nach Aufhören der Gasentwicklung 2 Tr. Brom zu. Der Bromüberschuß wird durch einen Luftstrom entfernt, die Lösung wird filtriert, das Filtrat wird mit Wasser auf 25 ml ergänzt. — *Quantitative Bestimmung.* Man löst 60 mg Probe in der Siedehitze in 1 ml Wasser und 5—6 Tr. 1 n Natronlauge, kocht mit weiteren 9 ml Wasser auf, kühlt und füllt mit Eisessig auf 50 ml auf. 2 ml dieser Lösung werden mit 10 ml 0,004 n Jod-Eis-

essiglösung und 2 ml Wasser versetzt und 1 min stehen gelassen. Dann titriert man den Jodüberschuß mit 0,004 n Thiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Stärkeblaufärbung zurück. Die Titerstellung erfolgt mit einer Lösung von 2 ml 80%iger Essigsäure, 10 ml 0,004 n Jodlösung und 2 ml Wasser. 1 ml 0,004 n Jodlösung entspricht 0,353 mg Thiol. — II. Die SH-Gruppe in II wird wie in I jodometrisch bestimmt, zusätzlich bestimmt man in II die Acetylgruppe, indem man die Probe mit 25%iger p-Toluolsulfonsäurelösung hydrolysiert, die gebildete Essigsäure abdestilliert und im Destillat jodometrisch titriert. — III. Zur Bestimmung von III werden zwei Methoden empfohlen, die beide auf etwa 1% genaue Werte liefern. a) Titration in nichtwäßriger Lösung. Man versetzt 20 ml Äthylendiamin mit 5—6 Tr. 0,2%iger benzolischer Lösung von Azoviolett und neutralisiert mit 0,1 n Natriummethoxidlösung. In diesem Gemisch löst man 50—60 mg Probe und titriert mit 0.1 n Natriummethoxidlösung bis zur rein blauen Färbung. — b) Titration mit 0,1 n Natronlauge. Man löst 0,12 g Probe unter schwachem Erwärmen in 25 ml Acteon, fügt nach dem Abkühlen 25 ml Wasser und 5 Tr. 0,1%ige Thymolblaulösung zu und titriert unter gutem Schütteln mit 0,1 n NaOH-Lösung, bis die rein blaue Farbe mit der einer Vergleichslösung übereinstimmt, die erhalten wird, indem man 25 ml Aceton mit 25 ml Wasser und 5 Tr. Indicatorlösung versetzt und mit 0,1 n Natronlauge bis zur Blaufärbung titriert. 1 ml 0,1 n Maßlösung entspricht bei a) und b) 0,01111 g Diuramid.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 591—592 (1960) [Rumänisch]. (Mit dtsch., engl. u. franz. Zus.fass.) — [2] J. biol. Chemistry **93**, 25 (1931); vgl. diese Z. **96**, 457 (1934).

H. Kurtenacker

Die diuretischen Sulfonamide 2-Acetylamino-1,3,4-thiodiazol-5-sulfonamid (Acetazolamid, Diamox usw.) und 6-Chlor-7-sulfonamido-1,2,4-benzothiadiazin-1,1-diazid (Chlorothiazid, Clotride usw.) bestimmen J. Kráčmar und J. Vacek[1], in nichtwäßriger Lösung maßanalytisch. Beide Stoffe verhalten sich wie 2 basische Säuren. Sie können auch UV-spektrophotometrisch bestimmt werden. Die Trennung von Zwischenprodukten kann papierchromatographisch erfolgen. — *Ausführung. Zur maßanalytischen Bestimmung* löst man 30—100 mg Acetazolamid oder Chlorothiazid in 30 ml wasserfreiem Pyridin und titriert mit 0,1 n Natriummethylatlösung unter potentiometrischer Kontrolle. Für die visuelle Titration kann man auch in Dimethylformamid lösen. Als Indicatoren eignen sich Azoviolett oder Alizaringelb R. 1 ml 0.1 n Na-Methylat entspricht 0,01111 g Acetazolamid oder 0,01478 g Chlorothiazid. Analog können auch *p-Toluolsulfonamid* und *p-Acetylamino-benzolsulfathiazol* potentiometrisch titriert. — *Zur UV-spektrophotometrischen Bestimmung* von *Acetazolamid* eignen sich die Lösungen in Methanol (Messung bei 265 nm), 0.01 n KOH-Lösung (292 nm) oder 0,01 n Salzsäure (265). *Chlorothiazid* wird in Äthanollösung bei 280 nm gemessen. — Das Acetazolamid und seine 2 Zwischenprodukte 2-Acetylamino-5-mercapto-1,3,4-thiodiazol und 2-Amino-5-mercapto-1,3,4-thiodiazol lassen sich papierchromatographisch trennen, wenn man auf Whatman-Papier Nr. 1 eine Acetonlösung der Probe (1 mg/ml) Lösung aufträgt und folgende Lösungsmittelsysteme benutzt: Mit Wasser gesätt. Butanol (absteigend) oder n-Butanol-Eisessig-Wasser (50:10:40) (aufsteigend); oder n-Butanol-konz. Ammoniaklösung-Wasser (40:10:50) (aufsteigend). Die Chromatogramme werden mit 1,5%iger wäßriger Bleiacetatlösung besprüht und im UV-Licht (Quecksilberlampe) sichtbar gemacht.

[1] Československ. Farmac. **9**, 497—502 (1960) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatl. Inst. f. Arzneimittelkontrolle Prag. Z. Stejskal

Zur colorimetrischen Bestimmung von Fuchsin in fetthaltigen und fettlosen Salben extrahieren J. Pasich und T. Prządka[1] das Fuchsin mit Äthylacetat, Methylacetat oder Methanol in saurem Medium bei p_H ~2. Die Extraktion verläuft

quantitativ und unter guter Phasentrennung. Auf diese Weise kann das Fuchsin auch neben der Dehydracetsäure als weiterer aktiver Komponente in hautpilzbekämpfenden Salben mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ relat. bestimmt werden. — *Ausführung.* a) Zur Bestimmung von Säurefuchsin in den von Dehydracetsäure freien Salben werden 5 g der fetthaltigen oder fettlosen Salbe in einem Erlenmeyer-Kolben mit 15 ml 5%iger Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbad 30 min auf 90—100°C erwärmt. Die abgekühlte Lösung wird im Scheidetrichter mit 20 ml Äthylacetat ausgeschüttelt. Man läßt die untere gefärbte Schicht in einen 50 ml-Meßkolben ab, wäscht die obere Schicht einigemal mit je 2 ml 5%iger Salzsäure bis zur Gewinnung eines farblosen Extrakts, vereinigt die Waschlösungen mit dem zuerst erhaltenen Extrakt und füllt alles im Meßkolben mit 5%iger Salzsäure zur Marke auf. Die Flüssigkeit wird durch ein trockenes Filter filtriert und vom Filtrat werden Mengen entnommen, die 90—450 µg Säurefuchsin enthalten. Sie werden in einen 50 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Nach 2 Std wird die Extinktion im Lange-Colorimeter unter Verwendung des Grünfilters VG9 in 3 cm-Küvetten gemessen. — Zur Aufstellung der Eichkurve löst man genau 0,03 g Säurefuchsin in 6 ml Wasser, kühlt auf annähernd 0°C und mischt mit einer ebenso kalten Lösung von 0,4 g Natriumsulfit in 2 ml Wasser. Man versetzt dann mit 0,1 ml 25%iger Salzsäure und mit 20 mg Aktivkohle (zur Entfärbung), filtriert und wäscht mit kleinen Portionen Wasser. Dem Filtrat werden 0,9 ml 50%ige Thiosulfatlösung und 15 ml 10%ige Salzsäure zugefügt; man erwärmt 30 min auf dem Wasserbad auf 90—100°C, kühlt, dekantiert die über dem Niederschlag befindliche klare Flüssigkeit in einen 100 ml-Meßkolben und ergänzt dort mit 5%iger Salzsäure zur Marke. Von dieser Grundlösung werden 0,3; 0,6; 0,9; 1,2 und 1,5 ml in eine Reihe von 50 ml-Meßkolben einpipettiert und in ihnen mit Wasser bis zur Marke gefüllt. Die Lichtabsorptionsabmessung dieser Lösungen (die nun 90, 180, 270, 360 und 450 µg Fuchsin enthalten) geschieht wie oben angegeben. — b) *Bei der Bestimmung von Fuchsin in den Dehydracetsäure enthaltenden Salben* versetzt man 5 g der Salbe mit 40 ml Methylalkohol (der zuvor mit 20%iger Salzsäure auf p_H 2 angesäuert wurde), erhitzt auf dem Wasserbad zum Sieden, kühlt dann ab und filtriert durch eine G 5-Fritte. Das erhaltene, etwas getrübte Filtrat wird samt dem zum Spülen benutzten Methanol in einem 100 ml-Meßkolben mit weiterem Methanol zur Marke ergänzt. Aus der jetzt klaren Lösung werden dieselben Verdünnungen, wie oben beschrieben, hergestellt und photometriert. — Zur Aufstellung der Eichkurve löst man 0,015 g Säurefuchsin in 40 ml Methanol von p_H 2 und ergänzt mit Methanol in einem 100 ml-Meßkolben zur Marke. Von dieser Grundlösung werden dieselben Mengen, wie oben angeführt, in eine Reihe von 100 ml-Meßkolben übergeführt und dort mit Methanol zur Marke gefüllt. Die Weiterbehandlung erfolgt wie oben.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 809—813 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Pharmazeut. Werke „Chirurgofil", Poznań (Polen). M. Hřivnáč

Ein chromatographisches Verfahren zur Trennung der Derivate von Chlorpromazin [N-(3'-Dimethylamino)-propyl-3-chlorphenothiazin] wurde von I. B. Eisdorfer und W. C. Ellenbogen[1] entwickelt. Es sollten die im Tier entstehenden Stoffwechselprodukte des Chlorpromazins getrennt werden, welche sowohl durch Oxydation am S-Atom zum Sulfoxid und Sulfon als auch durch einfache und zweifache Entmethylierung der Dimethylaminogruppe entstehen. Eine Trennung aller 9 Verbindungen gelingt auf Whatman 3 MM-Papier absteigend bei 25° C mit dem Gemisch 1,2-Dichloräthan-Benzol-Ameisensäure (88%)-Wasser (3:1:4:2), wenn man ein Chromatogramm in 12 Std und ein zweites in 24 bzw. 36 Std entwickelt; beim zweiten laufen bereits 2 schnelle Komponenten durch. Im Rundfilterchromato-

gramm können die Substanzen unter gleichen Bedingungen aber in kürzerer Zeit ebenfalls getrennt werden, wenn man die Entwicklung 2—4mal wiederholt, nachdem das Lösungsmittel den Rand erreicht hat, in etwa 15 min weggetrocknet wird und der Bogen 1—2 Std neu äquilibriert wird. Der Nachweis kann im kurzwelligen UV-Licht einer Niederdruck-Hg-Lampe erfolgen, wobei die Sulfide grünblau, die Sulfoxide rotblau und die Sulfone schwach blau auf dunklem Hintergrund fluorescieren. Mit dem Jod-Platinat-Reagens für Alkaloide nach MUNIER und MACHEBOEUF[2] (mit HCl 1:1000 angesäuert) erhält man blau-purpurfarbene Flecke auf schwach rosa Untergrund. In beiden Fällen können 1—2 μg nachgewiesen werden. Die R_f-Werte für absteigende und Rundfilterchromatogramme werden aufgeführt.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **4**, 329—333 (1960). Smith Kline & French Labs., Philadelphia, Pa. (USA). — [2] MUNIER, R., u. M. MACHEBOEUF: Bull. soc. chim. biol., **31**, 1144 (1949); vgl. diese Z. **132**, 430 (1951). A. NIEMANN

Mercaptoaneurin, das vorletzte Zwischenprodukt der Synthese von *Vitamin* B_1 kann nach M. KONUPČÍK, M. LIŠKA und F. KUPČÍK[1] polarographisch bestimmt werden. Mercaptoaneurin bildet im Medium von 0,1 n Schwefelsäure eine anodische Stufe (Halbstufenpotential —0,26 V). - *Ausführung.* 250 mg Mercaptoaneurin werden in 10 ml 1 n Schwefelsäure gelöst und mit Wasser zu 100 ml aufgefüllt. 5 ml dieser Lösung versetzt man mit 5 ml 1 n Schwefelsäure und ergänzt mit Wasser auf 50 ml. Man polarographiert im Kalousek-Gefäß mit getrennter Quecksilber(I)-sulfatelektrode nach Beseitigung des Sauerstoffs mit einem inerten Gase. Die Stufenhöhe wird mit einer Eichkurve verglichen. Die Ergebnisse stehen mit der bromatometrischen Methode[2] in guter Übereinstimmung.

[1] Československ. Farmac. **9**, 502—504 (1960) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Farmakon-Abt. f. Gütekontrolle Olmütz (ČSSR). — [2] BUDĚŠÍNSKÝ, B., u. E. VANÍČKOVÁ: Československ. farmac. **6**, 308 (1957); vgl. diese Z. **160**, 388 (1958). Z. STEJSKAL

Phenoxymethylpenicillin (Penicillin V) kann nach H. NOGAMI und S. KANAZAWA[1] durch eine *Färbemethode mit* dem basischen Farbstoff *Methylgrün* bestimmt werden. Bei diesem Verfahren wird eine Penicillinprobe in Sörensen-Puffer p_H 3,0 an Methylgrün gebunden, die gebundene Substanz mit Benzol extrahiert und anschließend colorimetrisch bei 600 nm gemessen. Das Verfahren ermöglicht die Abtrennung von Penicillin V von Phenoxyessigsäure und stellt eine schnelle und genaue Bestimmung dar, deren Werte mit denen aus biologischen Tests übereinstimmen. Auf Grund seiner Empfindlichkeit ist das Verfahren nicht anwendbar für die Messung von Penicillinkonzentrationen in Körperflüssigkeiten, kann aber für die *Reinheitsprüfung von Drogenpräparaten und Kulturfiltraten* angewendet werden.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **80**, 1101—1103 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Fac. pharmac. Sci., Univ. Tokyo (Japan). A. NIEMANN

Eine Methode zur Bestimmung von Resochin (7-Chlor-4-[4′-diäthylamino-1′-methylbutylamino]-chinolin) gibt R. STRUFE[1] an. Sie beruht auf der Tatsache, daß Resochin (Chloroquine), das zur Rheumabehandlung und als Schizontenmittel gegen Malaria therapeutische Verwendung findet, mit trans-Aconitsäure in Essigsäureanhydrid eine intensive Rotfärbung gibt. Es lassen sich noch 5 μg Resochin nachweisen, zwischen 15 und 100 μg ist die Extinktions-Konzentrationskurve linear. — *Ausführung.* 5 ml filtrierten Harn der 24 Std-Sammelmenge versetzt man mit 0,5 ml 1 n Natronlauge und schüttelt mit 10 ml Äthylendichlorid 30 sec. Mitunter auftretende Emulsion kann man durch Zentrifugieren beseitigen. Nach Abtrennen wäscht man die organische Phase mit 10 ml 0,1%iger Hydrogencarbonat-

lösung, filtriert zur Beseitigung von Feuchtigkeit durch ein kleines Filter und versetzt 5 ml der Äthylendichloridlösung mit 0,1 ml Reagenslösung (siehe unten). Nach Mischen läßt man 20 min stehen und mißt die Extinktion bei 570 nm gegen einen Blindansatz. Zur Auswertung stellt man eine Eichkurve her: 5 ml filtrierten Normalharn versetzt man mit 0,1 ml einer wäßrigen Lösung von 80—1600 μg Resochindiphosphat (= 50—1000 μg Resochinbase)/ml und verfährt mit den Ansätzen wie oben. — *Reagenslösung.* Man stellt eine 0,4%ige Lösung von trans-Aconitsäure in Essigsäureanhydrid her, bei Raumtemperatur etwa 2 Wochen haltbar.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 753—756 (1960). Chemother. Inst., Farbenfabr. Bayer AG, Werk Wuppertal-Elberfeld. E. Müller, Würzburg

Über die Identifizierung und Bestimmung stickstoffhaltiger organischer Basen mit Ammoniumreineckat berichtet Lee Kum-Tatt[1]. Verf. stellt von 5 *Opiumalkaloiden*, 9 *synthetischen Narcotica*, 6 *Sulfonamiden*, 13 *Antihistaminen* und 8 anderen Verbindungen, deren Reineckate und teils Direineckate dar, indem er Lösungen der erwähnten Substanzen in 0,1 n Salzsäure mit einer filtrierten 2%igen wäßrigen Ammoniumreineckatlösung fällt. In einer Tabelle sind Formel, Zersetzungspunkt, berechneter und gefundener Chromgehalt, berechnetes und gefundenes Molekulargewicht, $\varepsilon_{525\,nm}$ mit durchschnittlich 106,5, sowie Löslichkeit in Wasser (g/100 ml) bei 27 und 5° C angegeben. Nach 2maligem Umkristallisieren aus 60%igem Äthanol bei 60° C (bei höheren Temperaturen kommen Zersetzungen vor) erhält man reine Monoreineckate. Direineckate, die man wie Monoreineckate fällt, gehen unter diesen Bedingungen in die Monoverbindungen über. Monoreineckate zweiwertiger Verbindungen stellt man her, indem man entweder 1. die Diverbindung 3mal wie oben umkristallisiert, oder 2. bei 70° C fällt, oder 3. die wäßrige Basenlösung in eine leicht ammoniakalische Lösung des obigen Fällungsmittels gießt. Das Molekulargewicht läßt sich ermitteln, wenn man 10—15 mg Reineckat im Meßkölbchen in Aceton löst, damit zur Marke auffüllt und die Extinktion bei 525 nm mißt; dann ist das Molekulargewicht $= w/A \cdot \varepsilon/V \cdot 1000$. Darin ist $w =$ Reineckat in Milligramm; $A =$ gemessene Extinktion; $\varepsilon = 106{,}5$ (oben); $v =$ Acetonvolumen. Zur Löslichkeitsbestimmung stellt man im 25 ml-Meßkolben eine gesättigte Lösung (mit Bodenkörper) her und mißt im Filtrat die Extinktion bei 525 nm; dann gilt für Monoreineckate: $w = A/\varepsilon \cdot v/1000 \cdot M$, und für Direineckate $w = A/2\,\varepsilon \cdot v/1000 \cdot M$. Darin ist $w =$ mg Reineckat, die in 25 ml Wasser gelöst sind; $A =$ abgelesene Extinktion; $\varepsilon = 108{,}5$ (Wert für Ammoniumreineckat in Wasser); $v =$ Wasservolumen = 25 ml; $M =$ Molekulargewicht. Photometrische Bestimmung ist in üblicher Weise möglich, indem man bei Acetonlösungen für Monoreineckate $\varepsilon = 106{,}5$ und für Direineckate $\varepsilon = 213{,}0$ setzt. Die Umsetzung der Reinecktate gelingt leicht mit einem Anionenaustauscher in OH^--Form. Die freie Base läuft ab; wird sie bei amphoterer Natur von einem starken Austauscher zurückgehalten, eluiert man mit 10%iger Essigsäure. Die Arbeit ist mit Kurven und weiteren Tabellen belegt.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **12**, 666—676 (1960). Gov. Dep. Chem., Singapore. E. Müller, Würzburg

Alkaloide. In einer ausführlichen Übersichtsarbeit mit fast 90 Literaturzitaten geht C. W. R. Phaf[1] nicht nur auf bisher bekannt gewordene *Anwendungen von Tetraphenyloborat zur Bestimmung* anorganischer und organischer Basen ein, sondern gibt zugleich eine einfache und *schnelle Methode zur Bestimmung von Alkaloiden und von Kalium* an, bei der zur Äquivalenzpunktsanzeige eine „umgekehrte Dead stop"-Methode verwendet wird. — *Vorschrift.* Die zu analysierende Lösung mit einem p_H-Wert zwischen 5 und 7 wird mit einem Überschuß an Tetraphenyloboratlösung (etwa 0,05 n) versetzt, die Fällung eine Zeit lang sich selbst überlassen,

dann durch ein G4-Filter filtriert und mit möglichst wenig Wasser nachgewaschen. Die auf diese Weise von störenden Fremdionen befreite Fällung wird in Aceton gelöst und unter Lichtausschluß mit 0,1 bzw. 0,01 n Silbernitratlösung titriert. Mit 2 Silberindicatorelektroden und bei angelegter Spannung von 25 mV dient dabei die Änderung des Polarisationsstroms zur Endpunktsbestimmung. Titriert werden Kaliumnitrat, *Morphinhydrochlorid, Papaverinhydrochlorid* und *Reserpinhydrochlorid* in Mengen von etwa 4—40 mg mit Silbernitratlösung aus einer Mikrobürette. Der Fehler liegt in der Regel bei 0,1—0,2%, er steigt bei Analyse noch kleinerer Mengen stark an. — Die Arbeit wird mit einer ausführlichen Erörterung der Dead stop-Methode abgeschlossen.

[1] Pharm. Weekbl. **95**, 517—537 (1960) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Pharmaz. Lab., Reichsunivers. Utrecht (Niederlande). K. Cruse

Für *Thebain* gibt H. Sakurai[1] eine neue Farbreaktion an. Thebain zeigt nämlich nach Erhitzen in verd. Salzsäure, Zusatz von 4-Aminoantipyrin und Hexacyanoferrat(III) und Alkalischmachen mit Ammoniak eine Rotfärbung, die bei Erhitzen auf 100°C in ein rötliches Braun übergeht. Es können noch 4 μg/0,05 ml nachgewiesen werden. Morphin, Codein, Narcotin und Papaverin zeigen keine Reaktion. — *Arbeitsweise.* 1 ml der zu untersuchenden Lösung mit 40—310 μg/ml Thebain in Form eines seiner Salze wird in einem 10 ml-Meßkölbchen mit 1 ml 7%iger Salzsäure 25 min im kochenden Wasserbad erhitzt. Man läßt abkühlen, gibt 1,5 ml 0,5%ige 4-Aminoantipyrinlösung und 0,6 ml 1%ige Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung zu und schüttelt um. Nach genau 1 min gibt man 2 ml 10%iges Ammoniak zu, mischt und erwärmt 5 min im siedenden Wasserbad. Dann wird die Lösung an der Wasserleitung auf Zimmertemperatur abgekühlt, nach Zusatz von 1 ml Äthanol auf 10 ml verdünnt und die Absorption bei 435 nm gemessen. Ein Blindversuch mit allen Reagentien wird entsprechend durchgeführt.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **80**, 909—913 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.-fass. ref.) Shinagawa Plant, Sankyo Co., Ltd. (Japan). Margot Zimmermann

Die Rauwolfia-Alkaloide bestimmen Z. Jung und H. Petříková[1] photometrisch auf Grund der Farbreaktion der Indol-Komponente mit einem Xanthydrolreagens bei erhöhter Temperatur. — *Ajmalin.* Die äthanolische Lösung (40—90 μg Alkaloid) wird auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, mit 5 ml Reagens (40 mg Xanthydrol in 99,9 ml Essigsäure und 0,1 ml 35%iger Salzsäure) versetzt und im siedenden Wasserbade genau 20 min erwärmt. Nach dem Abkühlen im Eisbad und nach dem Temperieren auf Zimmertemperatur wird bei 630 nm oder im Pulfrich-Photometer in 1 cm-Küvetten mit Lichtfilter S 61 gemessen. Als Blindlösung wird das Reagens verwendet, das ebenso erwärmt wird. *Sarpagin.* Man arbeitet wie beschrieben, jedoch mit 100—250 μg Alkaloid und mit folgendem Reagens: 20 mg Xanthydrol in 99 ml Essigsäure und 1 ml Salzsäure. Die Erwärmungsdauer beträgt 15 min, die Messung wird bei 570 nm (Lichtfilter S 57) vorgenommen. — *Rescinamin und Ajmalicin.* Die optimalen Bestimmungsbedingungen sind mit denen identisch, die bei der Bestimmung von Reserpin beschrieben wurden[2]. Es wird 20 min mit dem Reagens (50 mg Xanthydrol in 99 ml Essigsäure und 1 ml Salzsäure) erwärmt. Die Einwaagen betragen für Rescinamin von 150—250 μg, für Ajmalicin 60—120 μg. Das Absorptionsmaximum liegt bei 515 nm. Wenn man das Reserpin als Standard benutzt, beträgt der Umrechnungsfaktor 1,043. — *Für Sarpagin* wird folgende besondere Arbeitsweise empfohlen: Die methanolische Sarpaginlösung (40—140 μg) wird mit Methanol auf das Volumen von 1,5 ml aufgefüllt und mit 0,5 ml 0,5%iger methanolischer 1-Nitroso-2-naphthollösung und 2 ml Wasser versetzt. Nach dem Durchmischen fügt man 1 ml eines Lösungsgemisches von 4 ml 2,5%iger Natriumnitritlösung und 96 ml 2 n Schwefelsäure zu, läßt 15 min stehen

und schüttelt dann mit 5 ml Chloroform aus. Die Färbung der oberen wäßrigen Phase wird gegen eine Blindlösung bei 535 nm gemessen. Anwesenheit von Reserpin, Rescinnamin, Yohimbin und Ajmalicin stört nicht. Ajmalin muß vorher aus alkalischem Milieu in Chloroform ausgeschüttelt werden. Der Methanolgehalt im Endvolumen darf nicht mehr als 40% betragen. — Bei der Untersuchung von flüssigen Arzneiformen, die ein *Gemisch von Reserpin, Rescinnamin, Ajmalin, Yohimbin und Sarpagin* enthalten (Rauwopur „Giulini"), müssen zunächst einzelne Bestandteile abgetrennt werden. Beim Ausschütteln aus dem Medium von 0,2 n NaOH-Lösung bleibt das phenolische Sarpagin in der wäßrigen Phase, während alle anderen Alkaloide in das Chloroform übergehen; die gewonnene Chloroformlösung wird mit 0,5 n Salzsäure ausgeschüttelt, wobei Ajmalin und Yohimbin in die saure Lösung übergehen. Die Chloroformphase wird nach Zusatz von Äthanol abgedampft und beide Alkaloide zusammen mit Xanthydrol bestimmt. Yohimbin und Ajmalin werden aus der wäßrigen Phase nach der Alkalisierung mit Carbonat in Chloroform ausgeschüttelt, abgedampft, in Methanol gelöst und auf Whatman-Papier Nr. 1 aufgetragen, das mit einer Pufferlösung (9,2 ml 0,05 m Bernsteinsäure und 0,8 ml 0,05 m Natriumborat, p_H 3,5) imprägniert worden ist. Es wird mit dem wassergesättigten Gemisch von Toluol und Isobutanol (1:1) entwickelt. Die Alkaloide werden mit Hilfe der Einrichtung nach E. Steinegger und F. Ochsner[3] mit 1 ml Weingeist eluiert und mit Xanthydrol bestimmt. — Rohextrakte müssen vorher von Balaststoffen freigemacht werden.

[1] Českoslov. Farmac. **9**, 385—396 (1960) [Tschechisch]. (Mit russ., dtsch. u. engl. Zus.fass.) Staatl. Inst. f. Arzneimittelkontrolle Prag. — [2] Jung, Z., u. H. Petříková: Českoslov. Farmac. **6**, 299 (1957). — [3] Pharm. Acta Helv. **30**, 345 (1955). Z. Stejskal

Die Analyse atropin- oder scopolaminhaltiger Opiumalkaloid-Injektionslösungen führen S. Kori, Y. Tamaki und M. Fujita[1] durch. Die Präparate werden an Celite-Säulen chromatographisch aufgetrennt; das Morphin wird durch Titration im nichtwäßrigen Milieu, Atropin oder Scopolamin werden colorimetrisch bestimmt.

[1] J. pharm. Soc. Jap. **80**, 1249—1253 und 1253—1256 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Osaka Plant, Dainippon Pharm. Co., Ltd. (Japan).
Ursula Baumann

Die Bestimmung der Gesamtmenge von Mohnalkaloiden (Summe von *Morphin, Codein, Narcein, Narcotin und Papaverin*) in der Pflanze gelingt nach Z. Wierzchowski, R. Aksanowski und M. Jurzysta[1] durch Fällung mit Kieselwolframsäure im Medium von 0,05 n Salzsäure. Die Fällungsreaktion ist sehr empfindlich. In 1 ml Lösung können noch 0,1—0,2 mg der Alkaloide nachgewiesen werden. Der gut filtrierbare Niederschlag besitzt nach dem Trocknen bei 125—170° C die Zusammensetzung 2 $H_2O \cdot SiO_2 \cdot 12\ WO_3 \cdot 4$ Alkaloid. Der Niederschlag wird nach dem Wägen geglüht und das zurückgebliebene Gemisch der Kiesel- und Wolframoxide wird erneut gewogen; die Gewichtsdifferenz ergibt den Alkaloidgehalt, wenn man eine Korrektur von −2,7% für das beim Glühen entweichende Konstitutionswasser der Kieselwolframsäure ($2\ H_2O \cdot SiO_2 \cdot 12\ WO_3$) anbringt. Für Alkaloidmengen von mehr als 2 mg sind die Analysenfehler nicht größer als 2,6%. — *Arbeitsweise.* Etwa 2 g der bei 100° C getrockneten und fein gemahlenen Probe (Mohnstroh oder anderes Material) werden in einem Mörser mit 4 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung zerrieben und für 1 Std in Ruhe stehengelassen. Danach wird mit so viel Natriumsulfat weiter zerrieben, daß eine lockere Masse entsteht. Diese wird in einem 100 ml-Extraktionskolben mit 50 ml Chloroform-Äthanolgemisch (9 + 1) versetzt und 1 Std lang mechanisch geschüttelt. Die entstandene Suspension wird durch eine Glasfritte G 3 abfiltriert, der Rückstand am Filter 3mal mit einigen

Milliliter des Lösungsmittelgemisches gewaschen, dann vom Filter in den Extraktionskolben zurückgespült und dort mit 30 ml des Lösungsmittelgemisches erneut 30 min geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren und wiederholtem 3maligem Durchwaschen werden die Filtrate vereint und durch Abdestillierung der Lösungsmittel auf ein Volumen von 5 ml eingeengt. Dieser Extrakt wird mit 25 ml Petroläther verdünnt, in einen Scheidetrichter übergeführt und dort einmal mit 20 ml 0,1 n Salzsäure und danach noch 2mal mit je 10 ml 0,05 n Salzsäure geschüttelt. Die nach Phasentrennung erhaltenen sauren Extrakte werden vereint, mit Kalilauge zu p_H 5 neutralisiert, auf dem Wasserbad auf etwa 1 ml eingeengt und nach Versetzen mit 1 Tr. 0,05 n Salzsäure zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 2 ml Wasser gelöst, die Lösung abfiltriert, der Rückstand am Filter 3mal mit je 1 ml Wasser gewaschen und das erhaltene Filtrat mit 0,1 n Salzsäure zu 10 ml Endvolumen verdünnt. Diese Lösung wird mit 1 ml 10%iger Kieselwolframsäurelösung unter heftigem Rühren behandelt; nach dem Absetzen des gebildeten hellcrémegefärbten Niederschlags wird die Vollkommenheit der Fällung durch Zufügen von 1 Tr. des Fällungsagenses überprüft (bei richtiger Arbeit soll die Lösung über dem Niederschlag klar und annähernd farblos bleiben). Der Niederschlag wird in einen Filtertiegel abfiltriert, 3mal mit je 1 ml Wasser gewaschen und dann bei 130—140° C bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Hierauf wird der Tiegel samt dem Niederschlag in einem elektrischen Ofen bei 700° C etwa 10 min lang geglüht, abgekühlt und erneut gewogen. Die Berechnung des Alkaloidgehaltes erfolgt wie oben angegeben.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 671—681 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lehrk. f. allg. Chem., Landwirtschaftl. Hochsch. Lublin (Polen). M. Hřivnáč

Zur Bestimmung von Pilocarpin werden von J. Levine und E. Horrocks[1] die von I. S. Shupe[2] sowie von V. W. Webb, R. S. Kelley und A. J. McBay[3] beschriebenen Verfahren zu folgender *Arbeitsweise* modifiziert: In einen Scheidetrichter werden mittels Pipette 20 ml Chloroform, 5 ml Probelösung (~ 1 mg Pilocarpin/ml) sowie 1 ml 1 n Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben und geschüttelt. Nach der Phasentrennung versetzt man mit 2 ml einer Mischung aus gleichen Teilen 20%iger Essigsäure und 5%iger Kaliumdichromatlösung sowie 5 ml 1%iger Wasserstoffperoxidlösung. Nach 1minütigem Schütteln wird die Chloroformphase durch einen Glaswollebausch filtriert und bei 560 nm photometriert. Die Chloroformlösung ist vor der Messung vor starker Lichteinwirkung zu schützen. Die Auswertung erfolgt mit einer analog behandelten Standard-Pilocarpinlösung. — Bei Gegenwart von Methylcellulose wird am besten das Alkaloid vor der Farbausbildung verteilungschromatographisch nach der Methode von D. Banes[4] abgetrennt: 2,0 ml Probelösung werden in einem Mörser gründlich mit 0,5 ml 1 n Natriumhydrogencarbonatlösung und 3 g Celite 545 durchgemischt und in eine Säule (20 cm lang, 2,5 cm ⌀) gefüllt. Der Mörser wird mit 1 g Celite nachgereinigt und der Säuleninhalt mit Hilfe eines Stabes, an dem eine genau in die Säule passende Scheibe befestigt ist, gleichmäßig zusammengepreßt. Dann wird mit Chloroform (mit Wasser gewaschen) eluiert, bis ein untergestellter 50 ml-Meßkolben bis zur Marke gefüllt ist. Von dieser Auffüllung wird ein aliquoter Teil mit 2—5 mg Pilocarpin in einen Scheidetrichter entnommen, gegebenenfalls mit Chloroform zu 20 ml verdünnt und mit 5 ml Wasser geschüttelt. Nach der Phasentrennung wird wie oben weiterbehandelt.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 233—234 (1960). Food a. Drug Admin., Div. Pharm. Chem., Washington, D.C. (USA). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **24**, 757 (1941). — [3] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **41**, 278 (1952); vgl. diese Z. **139**, 391 (1953). — [4] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **43**, 580 (1954); vgl. diese Z. **147**, 440 (1955). H. Garschagen